Untersuchungen zum Mechanismus der elektrophilen Substitution an Modellsubstanzen

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Lajos Bors

aus Mòr (Ungarn)

Stuttgart 1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Untersuchungen zum Mechanismus der elektrophilen Substitution an Modellsubstanzen

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Lajos Bors

aus Mòr (Ungarn)

Stuttgart 1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. R. Wizinger
und Dr. S. Fallab

Basel, den 2. Mai 1967

Prof. Dr. H. Huber
Dekan

UNIV. LEIDEN BIBL.

Meiner Mutter

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Robert Wizinger, unter dessen Anleitung vorliegende Arbeit am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt wurde, mächte ich hiermit für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil	1
Theoretische und präparative Bedeutung der α.α-Diaryläthylene	1 - 12
Darstellung von α.α-Diaryläthylenen	12 - 17
Die bisher bekannten auxochromhaltigen α.α-Diaryl-β-nitro-äthylenen	17 - 21
Die Nitrierung des α.α-Di-(4-äthoxynaphtyl)- und des α.α-Dithioanisyläthylens. Reduktion des α.α-Di-(äthoxynaphtyl)-β-nitroäthylens	21 - 33
Versuche zu den Substitutionsreaktionen der auxochromhaltigen 1.3.5-Triphenyl-benzole	33 - 57
Versuche in der Reihe der auxochromhaltigen Anthracenderivate	57 - 80
Experimenteller Teil	81 - 103
Zusammenfassung	104 - 107
Literaturverzeichnis	108 - 110

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0025

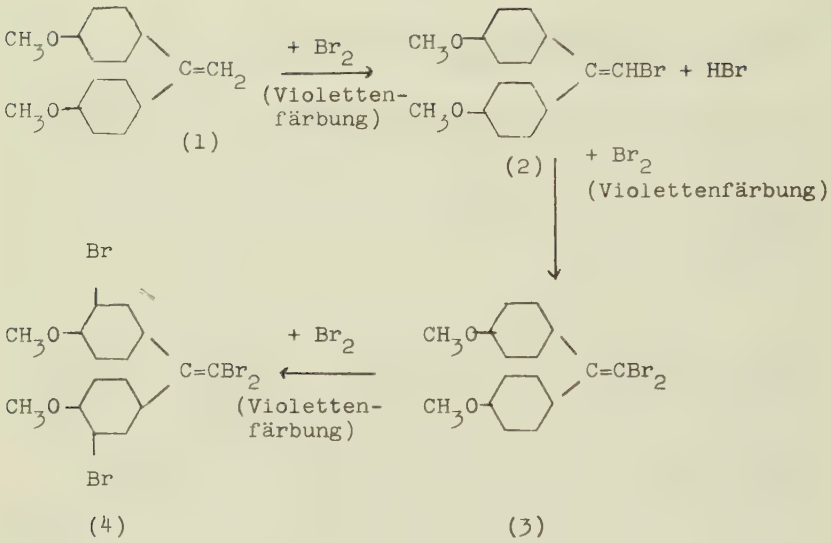
Theoretischer Teil

Theoretische und präparative Bedeutung der α.α-Diaryläthylene

Die α.α-Diaryläthylene sind in theoretischer und präparativer Hinsicht sehr interessante Verbindungen. Besonders bemerkenswert ist, dass sie sich als Modellsubstanzen zur Erforschung des Mechanismus der Kationotropen Substitutionsreaktionen eignen.

Die Seitenkette der Diaryläthylene hat weitgehend aromatischen Charakter, d.h. die α.α-Diaryläthylene lassen sich leicht in die verschiedenartigsten β-Substitutionsprodukte überführen. Schon im Jahre 1889 veröffentlichte L. Gatterman [1] eine merkwürdige Farbreaktion des Dianisyläthylens: Bläst man über die Kristalle des Dianisyläthylens Bromdampf, so färben sie sich wundervoll rotviolett. Allein schon nach wenigen Augenblicken hellt sich aber die Farbe wieder auf. Man kann den Versuch einige Male wiederholen. Schliesslich aber tritt die Farberscheinung nicht mehr auf.

Diese Reaktion versuchte auf Veranlassung von P. Pfeiffer R. Wizinger [2] in den Jahren 1922 - 24 aufzuklären. Es wurde festgestellt, dass Brom mit Dianisyläthylen (I) unter vorübergehender Violettfärbung in β-Bromdianisyläthylen (II) übergeht, wobei Bromwasserstoff entsteht. Bei erneuter Einwirkung von Brom tritt die violette Farbe wieder auf und nach deren Verschwinden liegt Dibromdianisyläthylen (III) vor. Auch dieses zeigt mit Brom wieder die violette Farbreaktion. Nach deren Abklingen ist ein kernsubstituiertes Produkt (IV) entstanden. Dieses gibt mit Brom keine violette Färbung mehr:

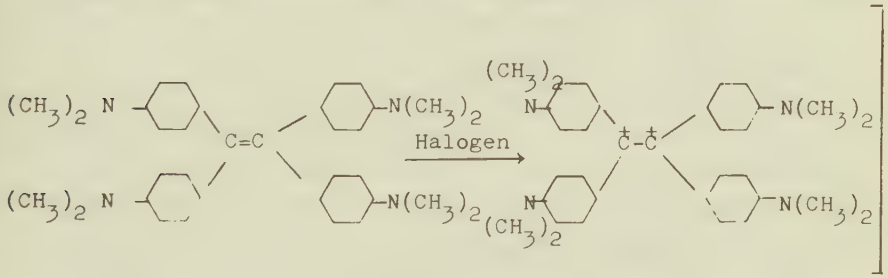


Es zeigt sich also, dass Dianisyläthylen kein normales Aethylendibromid bildet, sondern in der Seitenkette substituiert wird. Der Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion wie auch die Natur des kurzlebigen violetten Zwischenprodukts blieb zunächst ungeklärt. Beim Bis-dimethylaminophenyl-äthylen liessen sich bei der Einwirkung von Brom und auch von Jod tieffarbige Produkte isolieren. Das Bromierungsprodukt, welches nur einige Stunden haltbar ist, ist intensiv blaugrün, das jahrelang beständige Jodprodukt sogar tiefgrün.
Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\\(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2\cdot 2\ J_2 \quad \text{bzw. } 2\ Br_2.$$

Bei dem damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe konnte die Konstitution dieser Verbindungen nicht gedeutet werden. W. Di lthey [3] stellte im Jahre 1924 seinen Chromophorbegriff auf. Darauf aufbauend entwickelte R. Wizinger 1924 - 25 eine neue Form der Auxochromtheorie.

Die ersten experimentellen Konsequenzen der neuen Farbentheorie war der Nachweis, dass mit Auxochromen substituierte Tetraphenyläthylene Halogen ionoid zu addieren vermögen. So entstehen z.B. aus Tetrakis-dimethylaminophenyläthylen und Halogenen sehr tieffarbige Dicarbeniumsalze:

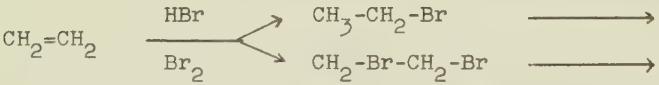


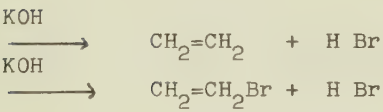
Mit Chlor entsteht ein normales Dicarbeniumdichlorid, mit Brom und Jod bilden sich bevorzugt das Hexabromid bzw. Hexajodid mit den von anorganischen und organischen Ammoniumsalzen her bekannten Anionen Br_3^- bzw. J_3^-.

Diese Erkenntnis, dass mit basizitätsverstärkenden Gruppen beladene ungesättigte C-Atom ionoid zu addieren vermögen, hat zu wichtigen Konsequenzen geführt, insbesondere gelang

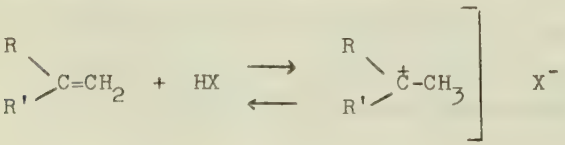
es von diesem Befund aus die Farbreaktion des Dianisyläthylens aufzuklären [5] und gleichzeitig eine neue Theorie über den Mechanismus der Substitutionsvorgänge aufzustellen.

Die wesentlichen Gedankengänge dieser Theorie seien hier kurz erläutert. Das Additionsvermögen eines Aethylens wird durch die vorhandenen Substituenten bestimmt. Einfach gebaute Aethylene addieren Halogenwasserstoff, Säuren, Brom usw. bekanntlich unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter, die durchaus beständig sind. Erst unter Einwirkung von alkoholischem Kali findet Abspaltung von Halogenwasserstoff statt:





Die einseitig mit basizitätsverstärkenden Gruppen verknüpften Aethylene verhalten sich aber andersartig. Sie reagieren mit Halogenwasserstoff und ganz allgemein mit Säuren HX nicht unter Bildung von Verbindungen mit Estercharakter, sondern von salzartigen Additionsprodukten, nämlich von Methylcarbeniumsalzen:



Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Sind die Reste R und R' stark basische Gruppen, d.h. starke Elektronendonatoren, so ist das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben. Das Methylcarbeniumsalz ist dann beständig, kann im Extremfall sogar aus Wasser umkristallisiert werden. Sind R und R' dagegen schwache Elektronendonatoren, so ist das Methylcarbeniumsalz nur bei Gegenwart überschüssiger Säure beständig. Beim Sinken der Säurekonzentration z.B. beim verdünnen mit Wasser oder einem nicht stark sauren Lösungsmittel tritt weitgehender oder sogar vollständiger Zerfall ein unter Rückbildung des Aethylens. Basizitätsverstärkenden Charakter besitzen die Auxochrome: CH_3-, CH_3O-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-, C_6H_5-NH- u.a., ferner die Kombinationen dieser Gruppen mit den amphoteren Aryl- und Vinylengruppen z.B: CH_3O-C_6H_4-, $(CH_3)_2N$-C_6H_4-, schliesslich aber auch die amphoteren Gruppen selbst. Aethylene, die Säuren unter Salzbildung addieren können, können ganz allgemein Moleküle AX ebenfalls unter Salzbildung anlagern. Hierbei kann X jeder beliebige Rest sein, der in ein negatives Ion übergehen kann, und A jeder Rest, der sich nichtionoid an Kohlenstoff zu addieren vermag, z.B.:

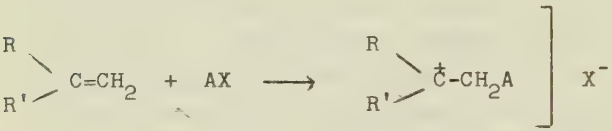
X : $-ClO_4$, $-SO_3H$, -J, -Br, -Cl, $-ONO_2$, $-C(NO_2)_3$, $-OCOCH_3$, auch -CN und -OH.

A : H-, J-, Br-, Cl-, O_2N-, ON-, R-CO-, $C_6H_5N{=}N$-, $R\text{-}SO_2$-, CH_3- usw.

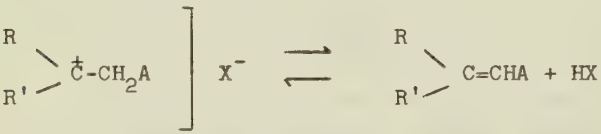
AX : HCl, Cl-Cl, Br-Br, J-J, J-Cl, ONCl, $C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^-$ usw.

Wenn das α-C-Atom eines Aethylens mit stark basischen Gruppen, d.h. mit starken Elektronendonatoren verknüpft ist, so

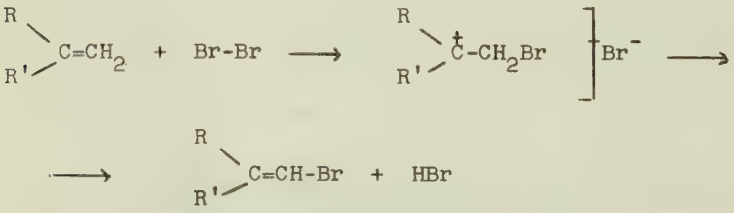
muss die Addition von AX leichter erfolgen zu einem Carbeniumsalz, aber nicht mehr zu einem einfachen Methylcarbeniumsalz, sondern zu einem in der Methylgruppe substituierten Carbeniumsalz:

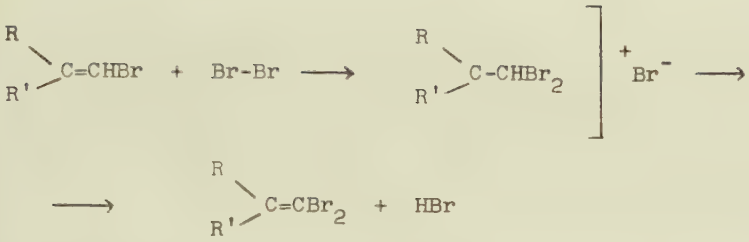


Substituierte Methylcarbeniumsalze aus schwächer basischen Aethylenen verhalten sich wie die nicht substituierten Methylcarbeniumsalze. Es stellt sich das Gleichgewicht mit HX und Aethylen ein:

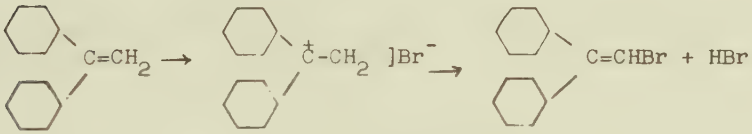


Dabei entsteht nun nicht mehr das ursprüngliche Aethylen, sondern ein Substitutionsprodukt, genau wie bei den Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten. Aethylene mit mässig stark basischen Gruppen haben somit völlig aromatischen Charakter. Auf diese Weise erhält man mit Halogen Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte:





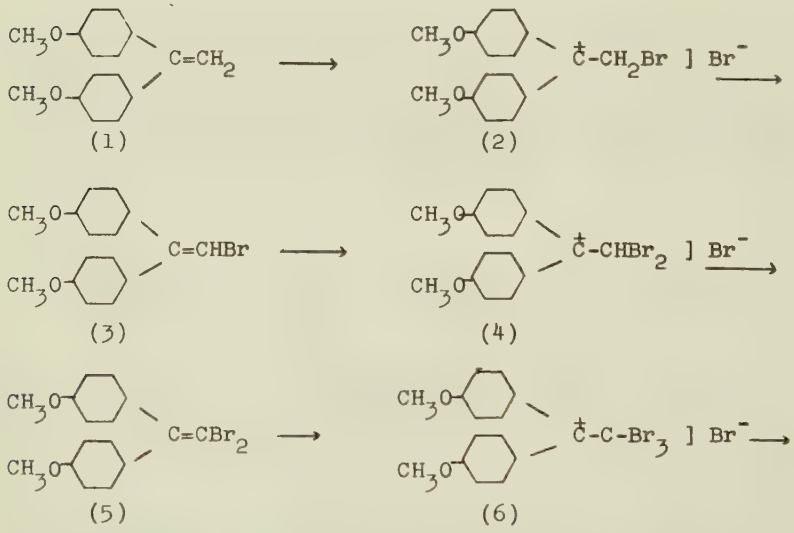
Nach diesen Erläuterungen kann man das Auftreten der rotvioletten Zwischenprodukte beim Bromieren des Dianisyläthylens verstehen. Wenn das schwach basische Diphenyläthylen mit Brom zusammengebracht wird, bildet sich augenblicklich das Substitutionsprodukt unter Bromwasserstoff-Abspaltung:

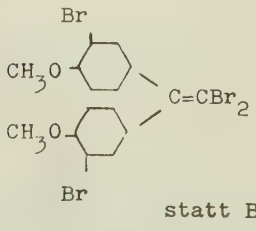


sehr kurzlebig

Beim Dianisyläthylen (I) ist das Gleichgewicht schon etwas mehr zu Gunsten des salzartigen rotvioletten Zwischenproduktes (II) verschoben. Dieses ist kurze Zeit beständig und geht unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das Dianisylbromäthylen (III) über- Analog reagiert nun wiederum das farblose Monobromsubstitutionsprodukt. Es gibt bei erneuter Einwirkung von Brom das violette unbeständige Farbsalz (IV), das unter Bromwasserstoffentwicklung das beständige Dianisyldibromäthylen (V) bildet. Dieses kann in das unbeständige Farbsalz (VI)

übergehen und schliesslich entsteht das im Kern substituierte Produkt (VII), das bei erneuter Einwirkung von Brom keine Farbreaktion mehr zeigt, weil die o-ständigen Bromatome die basizitätsverstärkende Wirkung der Methoxygruppen abschwächen:

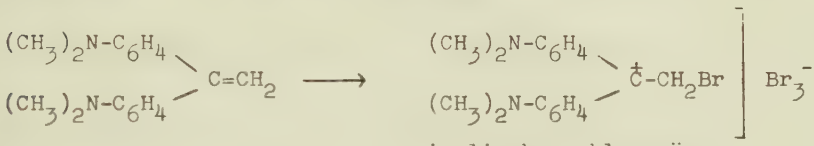


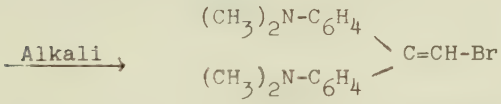


(7)

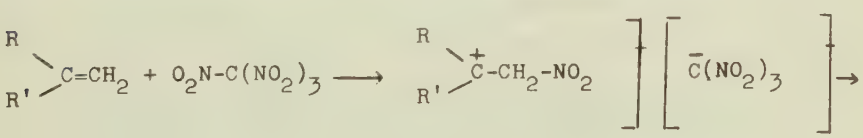
statt Br^- ev. auch Br_3^-

Damit hat die reizvolle Farbreaktion Gattermann's [1] ihre Aufklärung gefunden. Beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ist das substituierte Methylcarbeniumsalz schliesslich schon so beständig, dass es zur Analyse gebracht werden kann. Es ist die erwähnte Tetrabromverbindung. Um zum Bromsubstitutionsprodukt zu gelangen, muss man hier schon Alkali zur Bromwasserstoff-Abspaltung anwenden:

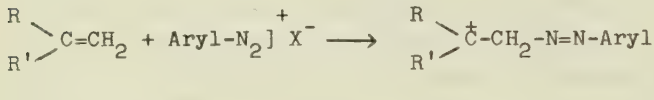


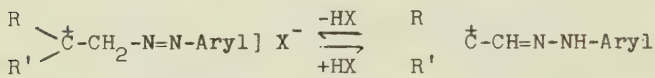


Das Perbromidion lässt sich durch doppelten Umsatz gegen andere Ionen wie ClO_4^- oder NO_3^- austauschen [6]. Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen hat hiermit den eigentlichen aromatischen Charakter bereits überschritten. Nach dem gleichen Schema verlaufen auch andere Substitutionsreaktionen. Mit Tetranitromethan bilden sich Nitrokörper [7][8][9].

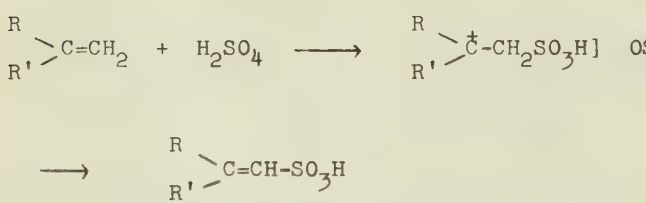


Mit Diazoniumsalzen kuppeln die einseitig mit basischen Gruppen behafteten Aethylene , und zwar zum Teil ausserordentlich leicht [10)11)12)13)]:



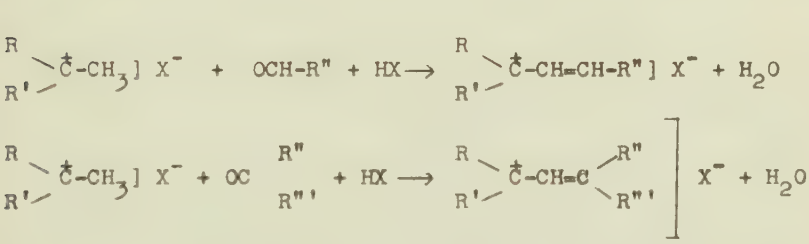


mit Schwefelsäure lassen sich unsere Aethylene sulfurieren [14)]:

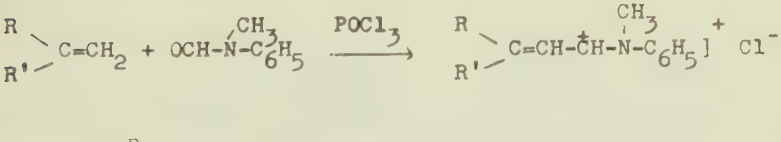


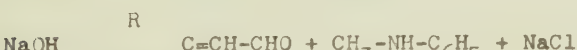
Das schon mehrfach erwähnte Gleichgewicht von Methylcarbeniumsalzen mit basischem Aethylen + Säure lässt sich auf zwei Arten interpretieren. Man kann sagen, die CH_2-Gruppe des basischen Aethylens ist ein Protonenakzeptor, ähnlich wie die NH_2-Gruppe eines Amins. Andererseits kann man sagen, die CH_3-Gruppe des Methylcarbeniumsalzes hat deshalb die Neigung, ein Proton abzugeben, weil sie unter dem Einfluss einer azidifizierenden Gruppe, nämlich des mehr oder weniger dem Carbeniumzustand angenäherten α-C-Atoms steht. Die CH_3-Gruppe der Methylcarbeniumsalze enthält also bewegliche Protonen wie die klassischen methylenaktiven Verbindungen wie z.B. O_2N-CH_3, $R-CO-CH_3$, $CH_3-CO-CH_2-CO-OC_2H_5$ usw. Wie

diese letzteren können sie auch bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel mit Aldehyden, Ketonen usw. zur Kondensation gebracht werden. Auf diese Weise ist es gelungen, eine ganze Reihe neuartiger Methinfarbstoffe darzustellen [15) 16)17)]:

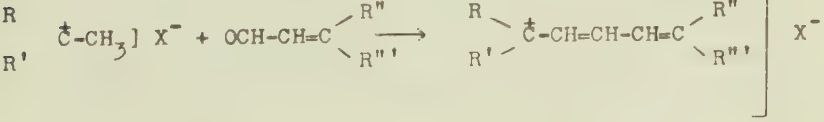


Nach der Aldehydsynthese von Vilsmeyer (Einwirkung von Formylmethylanilin und Phosphoroxychlorid) können Diarylacroleine gewonnen werden [18)]:





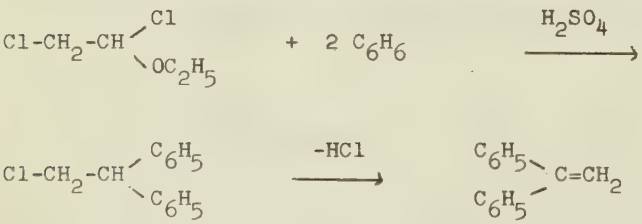
Durch Kondensation dieser Aldehyde mit Diaryläthylenen erhält man Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze, deren Absorption vielfach ins Ultrarot reicht:



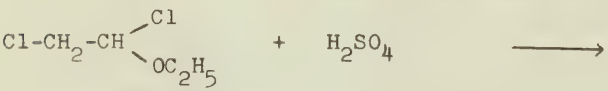
Mit diesen Beispielen, die keinesweg erschöpfend sind, sollte kurz dargelegt werden, dass auf dem Gebiete der Diaryläthylene der Weg zu zahlreichen synthetischen Möglichkeiten geöffnet worden ist.

Darstellung von α.α-Diaryläthylenen

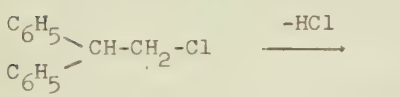
α.α-Diphenyläthylen wurde erstmalig von E. Hepp [19] im Jahre 1873 dargestellt durch Kondensation von α.β-Dichloräther und 2Mol Benzol mit Schwefelsäure und Abspaltung von HCl aus dem Kondensationsprodukt mit alkoholischer Kalilauge:



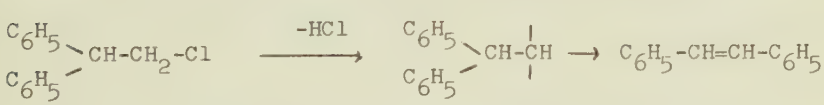
Der Dichloräther wandelt sich unter dem Einfluss der konz. Schwefelsäure um in Chloracetaldehyd, Aethylschwefelsäure und Chlorwasserstoff:



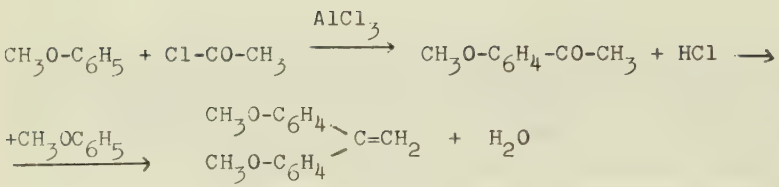
Das Diphenylchloräthan hat Hepp nicht rein erhalten. Hepp kondensierte den Dichloräther ausserdem mit Aethylbenzol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol. Die so gewonnenen Diarylchloräthane unterwarf er der trockenen Destillation. Dabei wurde Chlorwasserstoff abgespalten. Es entstanden aber nicht α.α-Diaryläthylene, sondern die damit isomeren α.β-Diaryläthylene, d.h. die entsprechenden Stilbene. Im Jahre 1894 deutete P. Fritsch [20] die von Hepp beobachtete Umwandlung von α.α-Diphenylchloräthan in Stilben bei der trockenen Destillation, durch folgende Hypothese: Während beim Behandeln mit alkoholischem Kali die Halogenwasserstoff-Abspaltung wie üblich an beiden Aethankohlenstoffatomen vor sich gehe:



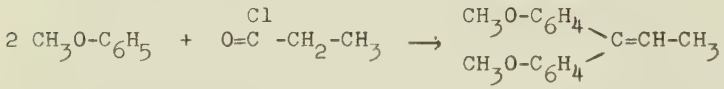
finde bei der trockenen Destillation die Abspaltung sowohl von H wie von Cl am β-C-Atom allein statt, unter Bildung eines unbeständigen Körpers (wir würden heute von einem Carben sprechen), der sich augenblicklich in Stilben umlagere:



1899 erhielt L. Gatterman [1] das erste unsymmetrische auxochromhaltige Diaryläthylen, nämlich das α.α-Dianisyläthylen. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Anisol beobachtete er, allerdings nur in geringer Menge, die Bildung von Dianisyläthylen:

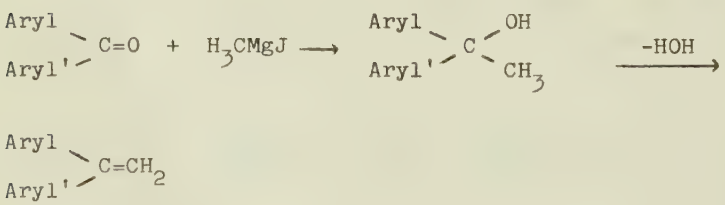


Bei der Anwendung von Propionylchlorid anstelle von Acetylchlorid wird bemerkenswerterweise das Diaryläthylen, das α.α-Dianisyl-β-methyläthylen, zum Hauptprodukt:

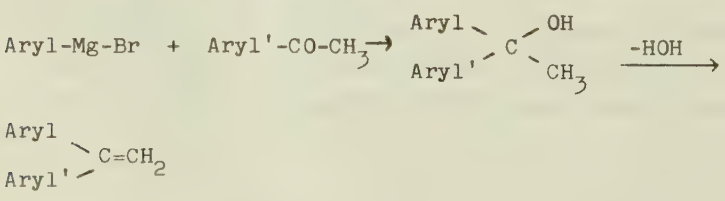


Wichtige Darstellungsmethoden für α.α-Diaryläthylene sind die folgenden drei Grignardreaktionen:

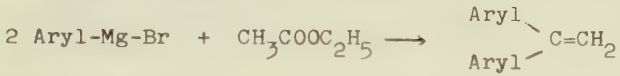
1. Einwirkung von Methylmagnesiumjodid (oder -bromid) auf Diarylketone:



2. Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Acetophenone:



3. Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Essigester:



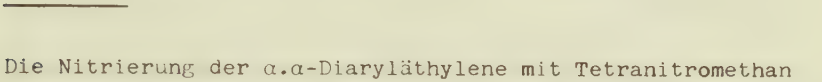
Allgemein ist zu sagen, dass durch die Grignard-Methode Diarylläthylene in mässiger Menge synthetisiert werden können. Grössere Ansätze sind im Laboratorium kaum durchführbar. Die Methode ist ziemlich teuer. In neuerer Zeit haben R. Wizinger und Y. Al-Attar [21)22)] die Methode von Hepp aufgenommen und verbessert. Sie haben Anisol, Thioanisol, p-Kresolmethyläther, Veratrol, 2,5-Dimethoxytoluol, Pyrogalloltrimethyläther, α-Naphtoläthyläther mit Chlor- bzw. Bromacetal zu α.α-Diaryl-β-halogenäthanen kondensiert, aus denen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mit alkoholischem Kaliumhydroxid die analogen α.α-Diarylläthylene erhalten werden. Verwendet man höher siedende Lösungsmittel, wie z.B. Amylalkohol, so erhält man die Stilbenderivate. Das aus β-Naphtol und Bromacetal erhältliche Brommethylxanthen ist der Stilbenumlagerung nicht fähig, da hier die Naphtalinkerne durch die Aetherbrücke festgelegt sind. Mit alkoholischer Kali wird hier das zu den α.α-Diarylläthylenen gehörende Methylendinaphtoxanthen gefasst:

Dieses Aethylen steht hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit zwischen dem Dianisyläthylen und dem Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Im Hinblick auf das Studium der nur lückenhaft untersuchten Wirkung der Methylmercaptogruppe auf Farbe und Reaktionsfähigkeit stellten wir aus Thioanisol das α.α-Di-p-thioanisyl-β-bromäthan dar und daraus durch Behandeln mit einem Gemisch von Benzol und alkoholischem Kali das α.α-Di-p-thioanisyläthylen, wobei wir eine Ausbeute von rund 75 % erzielten. Als zweites Diaryläthylen stellten wir das α.α-Di-(4-äthoxynaphtyl)-äthylen dar, da die Substitution bei diesen Verbindungen noch nicht näher untersucht worden ist. Dieses Aethylen wurde erhalten durch Kondensation des α-Naphtoläthers mit Bromacetal zum α.α-4.4'-Diäthoxy-dinaphtyl-β-bromäthan und Behandlung des letzteren mit einem Gemisch von Pyridin und alkoholischer Kalilauge. Beim α.α-Di-(4-äthoxynaphtyl-β-bromäthan findet die Umlagerung so leicht statt, dass schon beim Behandeln mit alkoholischem Alkali, d.h. in siedendem Alkohol, Diäthoxydinaphtostilben entsteht. Erst durch Anwendung von Pyridin und alkoholischem Alkali gelingt der Entzug von Bromwasserstoff ohne Umlagerung. Pyridin und Alkali zusammen wirken interessanterweise stärker protonenabspaltend als sogar Alkoholat.

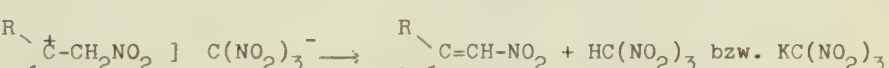
Die bisher bekannten auxochromhaltigen α.α-Diaryl-β-nitroäthylenen

Die Nitrierung der α.α-Diaryläthylene mit Tetranitromethan verläuft, wie bereits angedeutet, nach dem folgenden Schema:

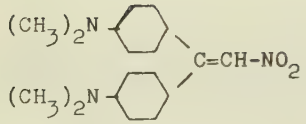


(Carbeniatextrem-Formel)

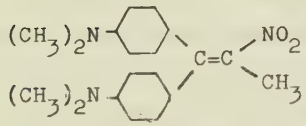
Bei der Reaktion mit Tetranitromethan addiert sich der Rest NO_2^+ an das β-C-Atom des basischen Aethylens unter Bildung eines salzartigen Zwischenproduktes mit Trinitrocarbeniatanion. Aus diesem Zwischenprodukt lässt sich mit Hilfe einer Base (Kalilauge oder Pyridin) Trinitromethan abspalten unter Bildung des Nitroäthylens:



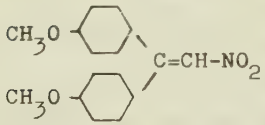
Zur allgemeinen Uebersicht betrachten wir zunächst die bis heute von R. Wizinger und seinen Mitarbeitern dargestellten Nitrosubstitutionsprodukte der Diaryläthylene. In der Dissertation von J. Bulich [8] aus dem Jahre 1933 wird die Darstellung folgender Nitroäthylene mit Hilfe von Tetranitromethan beschrieben:



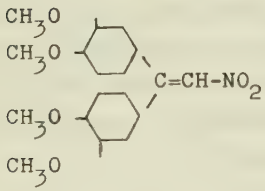
Rote Kristalle, Smp. 181°C



Orangenrote Kristalle,
Smp. 160°C



Gelbe Kristalle, Smp. 115°C

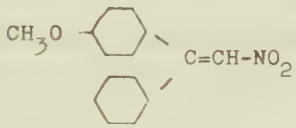


Orange Kristalle, Smp. 104°C

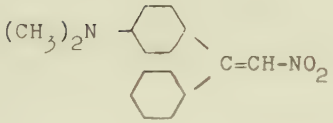
Das α.α-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-β-nitroäthylen ist später noch von E. Gern [23] durch Kondensation des Jodmethylats des Michler'schen Thioketons mit Nitromethannatrium synthetisiert worden:

$$(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\diagdown \atop (CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\diagup C{=}CH\text{-}NO_2 + NaJ + CH_3SNa + CH_3OH$$

In der Dissertation von W. Josten [7], die sich in erster Linie mit der Reduktion von unsymmetrischen Nitrodiaryläthylenen befasste, werden zwei weitere Nitrierungsprodukte beschrieben:



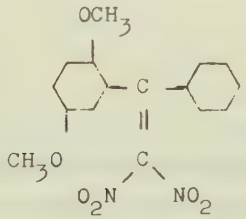
Gelbe spiessige Nadeln,
Smp. 103,5°C



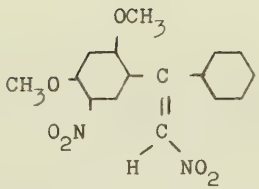
Hellrote Kristalle,
Smp. 122-123°C

Josten arbeitete ebenfalls mit Tetranitromethan.

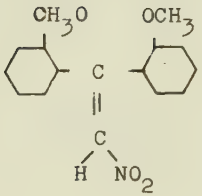
Einige weitere β-nitro-α.α-Diaryläthylene synthetisierte O. Marti [9]:



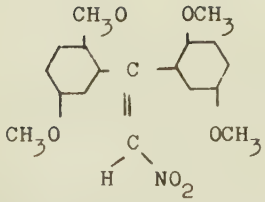
Gelbe Kristalle
Smp. 147-148°C



Granatfarbige Kristalle,
Smp. 151-152°C



Gelbe Blättchen, Smp. 76-77°C



Orangengelbe Kriställchen,
Smp. 145-146°C

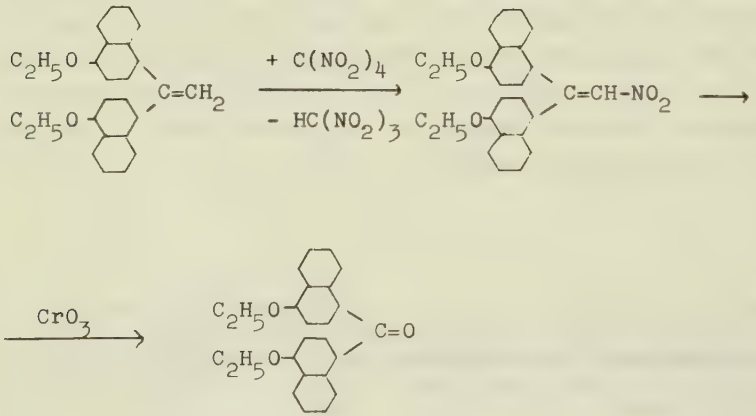
Die zuerst angeführte Substanz erhielt Marti bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Eisessig-Lösung des 2.5-Diemthoxydiphenyläthylens. Mit Tetranitromethan erhielt er nur ein öliges Produkt, das nicht zur Kristallisa-

tion gebracht werden konnte. Auch das 2.4-Dimethoxydiphenyl-äthylen ergab mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt für welches Marti die oben angegebene Konstitution mit Vorbehalt angibt. Für ein β.β-Dinitroprodukt wäre ein sehr tiefarbige Halochromie mit konz. H_2SO_4 zu erwarten. Da die Halochromiefarbe nur blaustichig rot ist, wird die Vermutung ausgesprochen, dass eine Nitrogruppe an den Dimethoxy-phenylrest getreten ist, was einen starken Hypsochromen Effekt auf die Halochromiefarbe ausüben muss. Das an dritter Stelle angeführte Bis-o-methoxyphenyl-β-Nitroäthylen wurde mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Das 2.5-2.5-Tetramethoxydiphenyläthylen liess sich sowohl mit rauchender Salpetersäure wie mit Tetranitromethan darstellen.

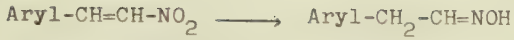
Die Nitrierung des α.α-Di-(4-äthoxy-naphtyl)- und des α.α-Di-thioanisyläthylens. Reduktion des α.α-Di-(äthoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylens

Als erstes bisher noch nicht auf seine Substitutionsreaktionen hin untersuchtes Diaryläthylen verwandten wir das α.α-Di-(4-äthoxy-naphtyl)-äthylen. Das Aethylen wurde in Aceton unter Zusatz von wenig Pyridin gelöst und die Lösung auf $0^{\circ}C$ abgekühlt. Dann wurde acetonische Tetranitromethanlösung (geringer Ueberschuss) langsam zugetropft. Aus der auf ein Drittel ihres Gesamtvolumens eingeengten Lösung kristallisierte ein orangenroter Körper aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus Aethanol bei 140° schmolz. Die Lösung

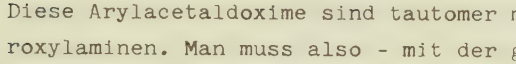
in Aethylalkohol zeigte eine ziemlich symmetrische Absorptionsbande mit max. 384 nm. Die Analysenwerte stimmten auf die erwartete Summenformel. Um sicher zu sein, dass die Nitrierung am β-C-Atom erfolgte, führten wir die Oxydation des Nitroproduktes mit Chromsäure durch. Die so erhaltene Substanz war identisch mit dem in der Dissertation von K. Riemer [24] beschriebenen 4.4-Diäthoxydinaphtylketon. Damit war der Beweis erbracht, dass die Nitrierung am β-C-Atom erfolgte:



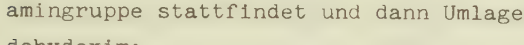
Anschliessend schritten wir zur Reduktion des α.α-Di-(4-äthoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylens. Bevor wir unsere Versuche besprechen, sei eine kurze Zusammenfassung über die bisherigen Beobachtungen bei der Reduktion von α-Aryl-β-nitro-äthylenen und von α.α-Diaryl-β-nitro-äthylenen gegeben. Die Reduktion von α-Aryl-β-nitroäthylenen (ω-Nitrostyrolen) war schon früher ziemlich eingehend von verschiedenen Forschern untersucht worden. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol bei Gegenwart von wenig Säure oder mit Zinkstaub und wenig Eisessig entstehen Arylacetaldoxime:



Diese Arylacetaldoxime sind tautomer mit den Aryläthylenhydroxylaminen. Man muss also - mit der gebotenen Zurückhaltung - annehmen, dass zunächst Reduktion der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe stattfindet und dann Umlagerung zum Arylacetataldehydoxim:

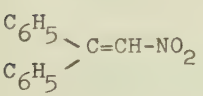


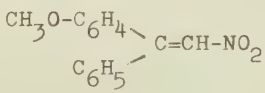
In stärker saurer Lösung werden diese Oxime mit Natriumamalgam zu dem entsprechenden Aryläthylaminen reduziert:

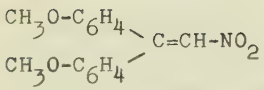


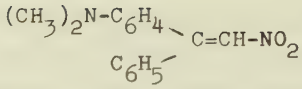
Aus den ω-Nitrostyrylen können die Aryläthylamine direkt erhalten werden durch elektrolytische Reduktion an Bleikathoden in 5 %iger Salzsäure. Die Methode der Reduktion von ω-Nitrostyrolen zu Aryläthylaminen ist bei der Synthese einiger Alkaloide der Phenyläthylamingruppe z.B. des Mezcalins von E. Späth [25] mit Erfolg zugewandt worden.

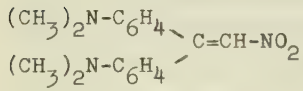
Noch wenig untersucht ist die Reduktion von α.α-Diaryl-β-nitroäthylenen. Unseres Wissens befasst sich lediglich die Dissertation von W. Josten [7] aus dem Jahre 1938 mit diesem Thema. Josten unterwarf folgende Nitroäthylene der Reduktion (Auxochrome stets in p-Stellung):



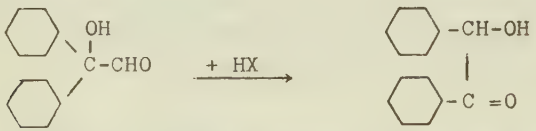




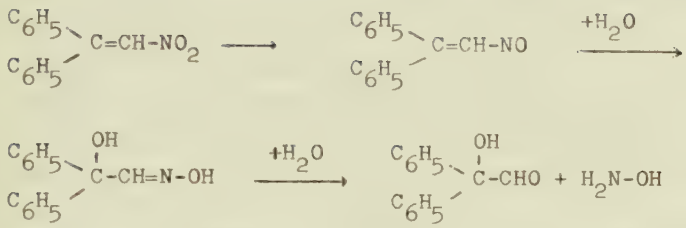




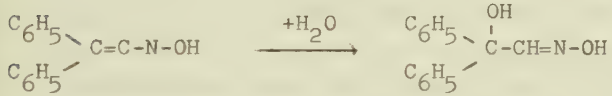
Josten wandte als Reduktionsmittel zunächst Zinnchlorür in mässig konzentrierter Essigsäure an. Er erhielt jedoch nur in zwei Fällen, nämlich aus Diphenyl-nitroäthylen und aus Dianisyl-nitroäthylen definierte Produkte. Man hätte erwarten können, dass sich aus Diphenylnitroäthylen Diphenylacetaldoxim, oder auch Diphenylacetaldehyd bilden würde. Ueberraschenderweise erhielt Josten jedoch Benzoin. Die zunächst auffallend erscheinende Bildung von Benzoin wird durch folgende Tatsachen verständlich: S. Danilow [26] zeigte, dass Diphenyl-oxy-acetaldehyd sich in saurer Lösung quantitativ zu Benzoin umlagert:



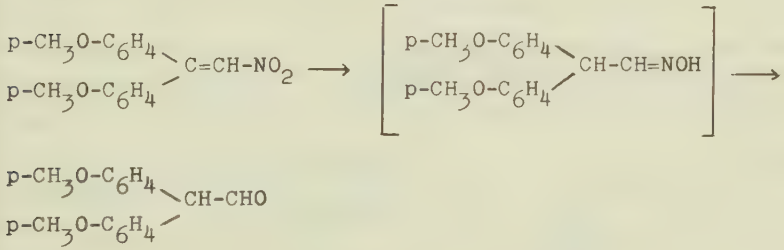
Der Diphenyl-oxy-acetaldehyd steht auf der gleichen Oxydationsstufe wie das Nitrosodiphenyläthylen; aus dieser Verbindung kann man ihn sich durch Umsatz mit zwei Mol Wasser entstanden denken:



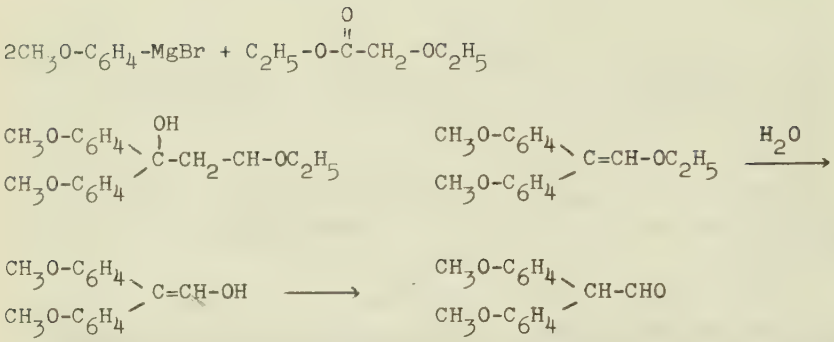
Dieser Reaktionsverlauf ist zunächst hypothetisch. Es soll dahingestellt bleiben, ob der Nitrosokörper selbst oder seine tautomere Form, das Diphenyl-ketenoxim, Wasser anlagert:



Bei der Reduktion von Dianisylnitroäthylen erhielt Josten durch Einwirkung von Zinnchlorür bei Gegenwart von Wasser und Eisessig direkt das Verseifungsprodukt des Dianisyl-acetaldoxims, den Dianisyl-acetaldehyd:

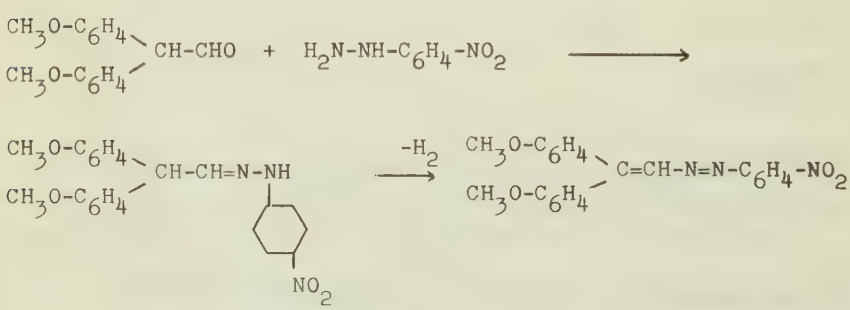


Die so dargestellte Substanz war identisch mit dem von M. Tiffenau und A. Orekhoff [27] aus Anisylmagnesiumbromid und Aethoxyessigester gewonnenen Dianisylacetaldehyd:

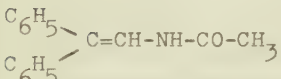


Die Bildung des α.α-Dianisyl-β-äthoxy-äthylens entspricht der Bildung von Dianisyläthylen aus Essigester und Anisylmagnesiumbromid. Das Dianisyläthoxy-äthylen ist der Aethyläther der Enolform des Dianisylacetaldehyds: Derartige Enoläther sind bekanntlich ausserordentlich leicht aufspaltbar.

Bei der Behandlung des Aldehyds mit p-Nitrophenylhydrazin erhielt Josten nicht das erwartete Hydrazon, sondern das von Cyriax [10] beschriebene p-Nitrophenylazo-α.α-Dianisyläthylen. Das Hydrazon ist also sofort dehydriert worden:

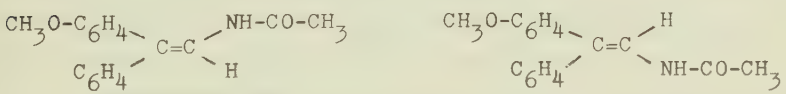


Reduktionsversuche mit Zinkstaub in durch Alkohol verdünnten Eisessig führten bei keinem Nitroäthylen zu fassbaren Produkten. Mit Natriumdithionit in wässrigem Aceton konnte Josten aus Diphenyl-β-nitroäthylen das Diphenyläthylen-amin fassen. Allerdings ist das Amin sehr unbeständig und verharzt nach einigen Tagen. Mit Essigsäureanhydrid erhielt er das Acetylderivat:



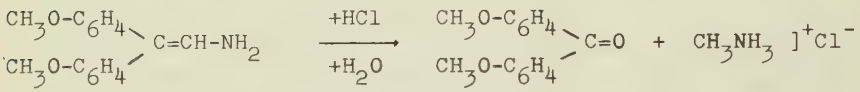
Farblose Nadeln, Smp. 161,5°C.

Bei der Reduktion von Anisyl-phenyl-β-nitroäthylen und Dianisyl-β-nitroäthylen konnte Josten die Aethylenamine nicht in reiner Form fassen, dagegen gelang es ihm, die Acetylderivate analysenrein zu erhalten. Durch häufige fraktionierte Kristallisation aus Aethanol und Wasser gelang es , das Acetylierungsprodukt des Anisylphenyläthylenamins in zwei Komponenten zu zerlegen, von denen die eine bei 149,5°C die andere bei 191-192°C schmolz. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um cis-trans Isomere:

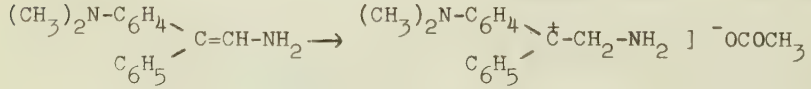


Die Annahme, dass diese Substanzen die angegebene Konstitution besitzen, wird geschützt durch die Tatsache, dass mit

Schwefelsäure orangenfarbene Halochromie eintritt. Josten versuchte das Dianisyläthylenamin als Chlorhydrat in reiner Form zu fassen. Er leitete in die trockene ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein. Zunächst fiel ein Niederschlag aus, der aber bald wieder in Lösung ging. Beim Durchschütteln mit Wasser bildete sich Dianisylketon. Stöchiometrisch lässt sich der Vorgang wiedergeben durch die Formel:

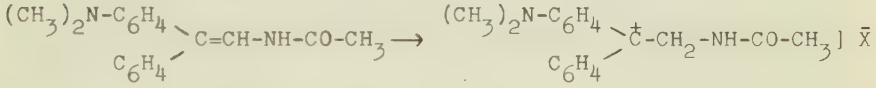


Ueber den Mechanismus können einstweilen nur Hypothesen aufgestellt werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass 1924 R. Anschütz und A. Hilbert [28] bei der Reduktion des α.α-Diphenyl-β-nitroäthanol mit Zinnchlorür und Salzsäure eine ähnliche Aufspaltung zu Benzophenon und Aethylamin beobachtet haben. Die Reduktion des Dimethylamino-diphenyl-nitro-äthylens mit Natriumdithionit führte zur einem unbeständigen Amin, welches sich durch Acetylierung in ein beständiges Derivat überführen liess, welches identisch war mit dem bei der Reduktion des Nitroäthylens mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid erhaltenen Produkt. Das freie Aethylenamin löst sich in Eisessig orangenrot:

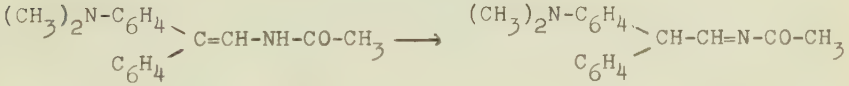


Diese Farbreaktion ist nur verständlich, wenn das Produkt wirklich Aethylenaminstruktur besitzt, denn nur dann kann

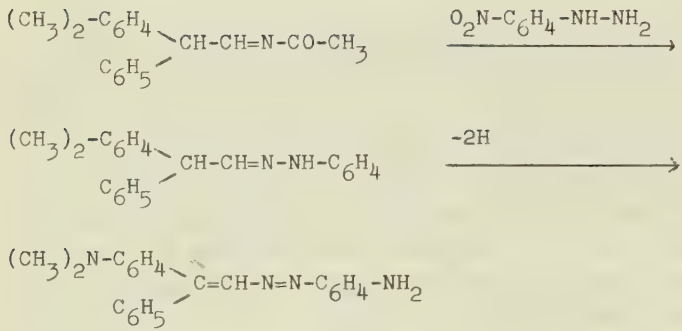
bei der Protonierung ein Salz entstehen, an dessen Mesomerie der Diarylcarbeniumchromophor mitbeteiligt ist. Das tautomere Dimethylamino-diphenyl-acetaldehyd-imid könnte bestenfalls ein Imoniumsalz bilden, welches farblos sein müsste wie die Salze aliphatischer Aldimide. Im Gegensatz zum freien Aethylenamin löst sich das acetylierte Produkt in Eisessig und stärkeren Säuren vollkommen farblos. Es kann also garnicht das Acetylaminoäthylen vorliegen, denn dieses müsste sich in Säuren farbig lösen:



Die Aethylendoppelbindung muss also verschwunden sein. Dies erscheint möglich, wenn entweder Dimerisierung oder Tautomerisierung eingetreten ist. Da die Molekulargewichtsbestimmung eindeutig gegen die Dimerisierung sprach, kam Josten zu dem Ergebnis, dass mit der Acetylierung Tautomerisierung zum Acetyl-aldimin einsetzt:

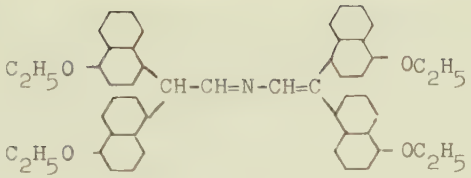


Bei der Reaktion mit p-Nitrophenylhydrazin entsteht nicht das Nitrophenylhydrazon, sondern ähnlich wie beim Dianisylacetaldehyd unter selbständiger Dehydrierung der entsprechende Aethylenazofarbstoff:

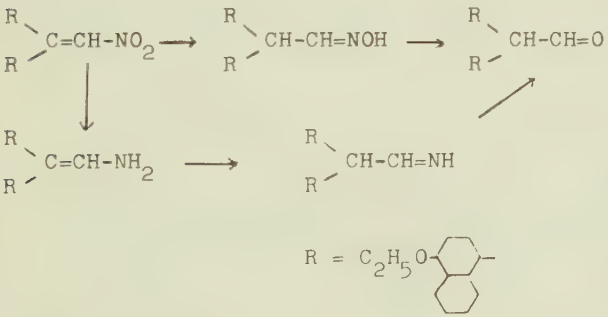


Diesen Aethylenazofarbstoff hatte kurz zuvor B. Cyriax [10] aus Dimethylaminodiphenyläthylen und diazitiertem p-Nitranilin dargestellt.

Die bereits oben erwähnte Reduktion des in Aceton gelösten α.α-Di-(4-äthoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylens mit wässriger Natriumdithionit Lösung ergab ein blass grünlich gelbes Pulver, das bei 100°C zu sintern begann und noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Als zum Zweck der Umkristallisation mit Alkohol erwärmt wurde, ging das Rohprodukt nur teilweise in Lösung, während ein harzartiger Rückstand ungelöst blieb. Aus der vom Harz abdekantierten Lösung schied sich beim Abkühlen ein Pulver aus. Beim erneuten Lösen in heissem Alkohol verharzte wieder ein Teil der Substanz. Erst bei der vierten Wiederholung des Prozesses fand keine Verharzung mehr statt. Die Substanz lag schliesslich als blass grüngelbes Pulver mit Smp. 125-126°C vor. Die Analysenwerte (C, H, N) stimmten gut auf die Summelformel $C_{52}H_{47}NO_4$. Die Molekulargewichtsbestimmung (Analyt. Labor der Sandoz AG) ergab den Wert 778 (ber. 750). Diesen Tatsachen wird folgende Konstitutionsformel gerecht:



Es würde sich demnach um ein Kondensationsprodukt von Di-(4-äthoxy-naphtyl)-acetaldehyd mit Di-α.α-(4-äthoxy-naphtyl)-β-amino-äthylen handeln. Der Aldehyd könnte sich gebildet haben entweder über das Aldoxim oder aus dem Aldimid, das durch Tautomerisierung des Amino-äthylens entstanden sein könnte:



Der Aldehyd könnte sich dann mit dem Aminoäthylen kondensiert haben. Es wäre aber auch möglich, dass das Aldimid unter Ammoniakabspaltung mit dem Aminoäthylen reagiert.

Auch das Di-thioanisyl-äthylen war bisher auf seine Substitutionsreaktion hin nicht untersucht worden. Die Nitrierung

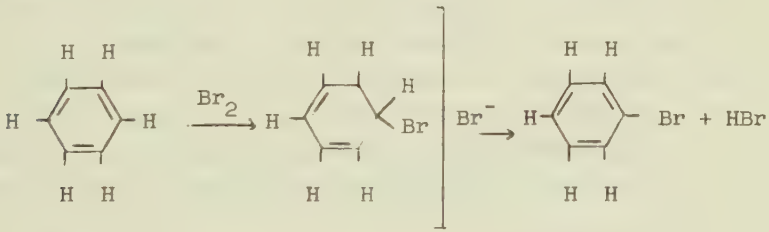
wurde wiederum mit Tetranitromethan durchgeführt. Da α.α-Dithioanisyläthylen wurde in Aceton und wenig Pyridin gelöst und unter Eiskühlung wurde das Tetranitromethan in wenig Aceton zugetropft. Dabei fiel ein blassgelber halbfester Niederschlag aus. Dieser wurde auf Ton gestrichen, wo er nach einiger Zeit erstarrte. Nach mahrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol erhielten wir hellgelbe Nadeln vom Smp. 119-120°C. Die Ausbeute betrug 57 %. Die Analysenresultate bewiesen eindeutig, dass sich α.α-Dithioanisyl-β-nitro-äthylen gebildet hatte.

Aus den vereinigten Mutterlaugen schieden sich beim Eindunsten in sehr geringer Menge gelbe Kriställchen aus, die beim Erwärmen auf ca. 50-60°C sich zersetzten unter Entwicklung unerträglich stechend riechender Dämpfe. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge leider nicht aus. Auch bei der Nitrierung des Diäthoxydinaphtyläthylens war die Bildung einer sich ganz ähnlich verhaltenden Substanz beobachtet worden. Die Menge war dort ebenfalls sehr gering. Das Produkt zersetzte sich schon bei längerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung. Ueber die Konstitution dieser beiden unbeständigen Nebenprodukte können wir einstweilen nichts aussagen. Eine nähere, voraussichtlich sehr zeitraubende, Untersuchung hätte uns zu sehr vom Hauptthema entfernt.

Versuche zu den Substitutionsreaktionen der auxochromhaltigen 1.3.5-Triphenylbenzole

Unsere Untersuchung über die Nitrierung des α.α-Dithioanisyläthylens und des α.α-Di-(4-äthoxynaphtyläthylens) haben wir durchgeführt lediglich zur Abrundung des Gebiets der Substitutionsreaktionen an Aethylenen, welche an einem C-Atom basizitätsverstärkende Gruppen tragen.

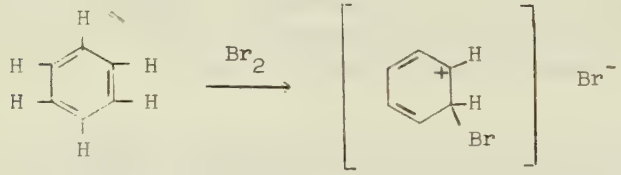
Die Erkenntnis, dass bei derartigen Aethylenen die Bromierung und analoge Substitutionsreaktionen über ionoide Zwischenstufen verlaufen, hatte R. Wizinger [29] zu der Hypothese geführt, dass auch die Substitution an Benzolring über ein ionoides Additionsprodukt verläufe im Sinne des Formelbildes:



In seiner Habilitationsschrift schreibt R. Wizinger [30]: "Die salzartigen Zwischenprodukte werden sich fassen lassen, wenn hinreichend stark positivierende Auxochrome eingeführt werden." Etwa gleichzeitig war H. Meerwein zu der gleichen Auffassung gelangt. In seinen "Autobiographischen Aufzeichnungen", die in seinem Nachlass gefunden wurden und erst nach seinem Tod im ersten Heft 1967 der Chemischen Berichte

veröffentlicht worden sind, schreibt H. Meerwein:*)

"Die Anschauungen über die Polarisation der C=C Doppelbildung übertrug ich auf den Mechanismus und das Orientierungsproblem aromatischer Substitutionsreaktionen. Die Bromierung des Benzols formulierte ich demgemäss folgendermassen:



Ich nahm an, dass als Zwischenprodukt ein salzartiges Bromobromid auftritt. Die orientierende Wirkung der Substituenten führte ich zurück auf die Beeinflussung der Additionsfähigkeit der aromatischen Doppelbildung und auf die Aenderung der Elektroaffinität der Kohlenstoffatome des Benzolkerns. Bei den Fachkollegen fand ich für diese Vorstellungen über den Einfluss von Substituenten auf die Oxidationsgeschwindigkeit von Aethylen-Verbindungen durch Benzoepersäure **) auf der Hauptversammlung in Nürnberg 1925 entwickelte, wenig Zu-

---

*) H. Meerwein, Angew. Chem. 38, 815 (1925). Ueber das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen durch Benzoepersäure.

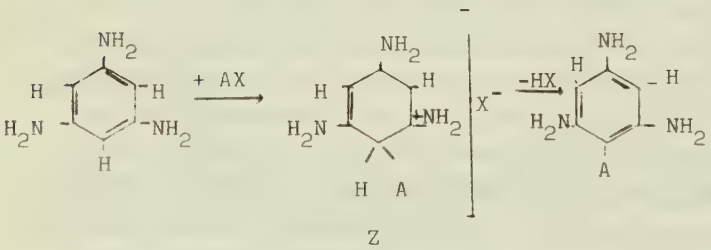
**) H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] 113, 9 (1926). Ueber die Oxidationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzoepersäure.

stimmung. Nur Kollege P. Pfeiffer [29] hat kurz darauf im Zusammenhang mit den Arbeiten über die farbigen Additionsprodukte von Brom an as-Diaryläthylene ähnliche Vorstellungen über den Substitutionsvorgang bei aromatischen Verbindungen entwickelt."

Unsere Bestreben gingen nun dahin, die Existenz solcher nichtionoiden-ionoiden Additionsprodukte am Benzolring nachzuweisen. Auf den ersten Blick erscheint es befremdend, dass bei der unabsehbar grossen Zahl von Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten diese salzartigen Zwischenstufen noch nie mit Sicherheit beobachtet worden sind. Man hat dies damit erklärt, dass bei der elektrophilen Substitution das nichtionoide-ionoide Additionsprodukt so kurzlebig sei, dass es sich der Beobachtung entzieht. Im gleichen Augenblick, in dem sich das substituierende Agens an das in Frage kommende C-Atom des Benzolrings anlagere, finde auch schon die Abstossung des Protons statt. Die Lebensdauer der salzartigen Zwischenstufe sei kürzer als die Dauer des Lichtabsorptionsvorganges. Man könne daher nicht von einem Zwischenprodukt sprechen, sondern nur von einem Zwischenzustand (Transistion-State). Würde die Zwischenstufe länger existieren als die Lichtabsorption dauert, so müsste sie sich spektroskopisch oder sogar visuell nachweisen lassen. Das Wesentliche für die Erkenntnis des Mechanismus der elektrophilen und auch nucleophilen Substitution ist aber nicht die Frage, wie gross die Lebensdauer des nichtionoiden-ionoiden Additionsproduktes ist, sondern die Frage, ob es sich überhaupt bildet. Man könnte etwa bei der Bromierung an die Bildung eines sogenannten π-Komplexes vom undissoziiertem Brommolekül mit dem Benzolring denken, der in der angegebenen kurzen Zeit unter Ab-

stossung eines Protons und eines Bromanions in das Bromsubstitutionsprodukt übergeht. Selbst wenn diese Auffassung zu Recht bestehen sollte, ist es doch Tatsache, dass die klassischen Substitutionsreaktionen Ionenreaktionen darstellen, und es erhebt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, bei der elektrophilen Substitution durch Anbringung hinreichend basizitätsverstärkender und bathochrom wirkender Gruppen die Protonenaffinität der ortho- oder para-ständigen C-Atome so zu verstärken, dass die nichtionoiden-ionoiden Additionsprodukte hinreichend beständig werden können, dass sie beobachtet oder sogar isoliert werden können.

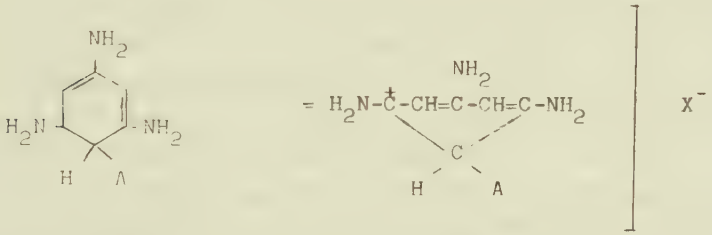
Es ist bisher nicht genügend berücksichtigt worden, dass in vielen Fällen die erwarteten Vorverbindungen nur kurzwellig absorbieren können, sodass sich das Maximum im UV oder am kurzwelligen Spektralende befinden muss. Dies sei am Beispiel der Substitution am symmetrischen Triaminobenzol dargelegt. Das nichtionoide-ionoide Zwischenprodukt Z:



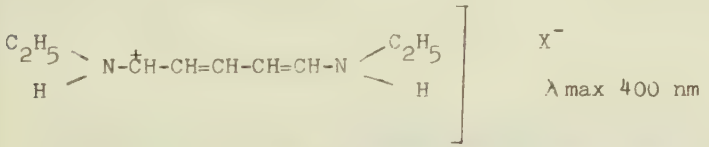
leitet sich formell von den Pentamethin

$$H_2N\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}NH_2 \;]\; X^-$$

ab durch Ringschluss in 1,5-Stellung mit der Gruppe $\rangle CH\text{-}A^+$ und durch Ersatz des Wasserstoffs an der dritten Methingruppe durch die Aminogruppe:

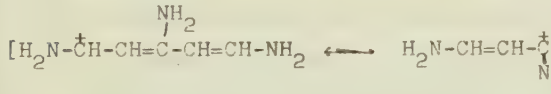


Das einfache 1.5-Diaminopenthamethincyanin ist noch nicht bekannt, wohl sind aber einige am Stickstoff alkylierte Derivate beschrieben worden [31] z.B.:



λ max 400 nm

Von dem bisher noch nicht dargestellten Methincyanin

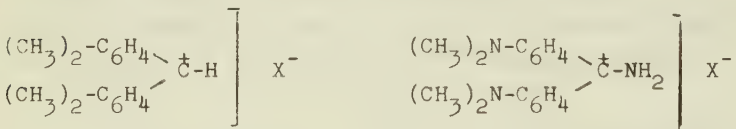


lässt sich voraussagen, dass es bei kürzeren Wellen absorbieren muss als das Methin ohne mesoständige NH_2-Gruppe. Diese mesoständige NH_2-Gruppe befindet sich nämlich an einem C-Atom, an dessen Mesomerie der Carbeniumzustand beteiligt ist. Es befindet sich also ein Auxochrom unmittelbar an

einem Chromophor. In solchen Fällen wird bekanntlich die Inversion der Auxochrome [32] wirksam. Das Auxochrom kann ein unbesetztes Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Dadurch wird Elektronenmangel und auch die elektronenanziehende Kraft des Carbenium-C-Atoms herabgesetzt. Aus dem starken Chromophor ist ein schwächerer geworden:

Deswegen muss sich das Absorptionsmaximum nach kürzeren verlagern.

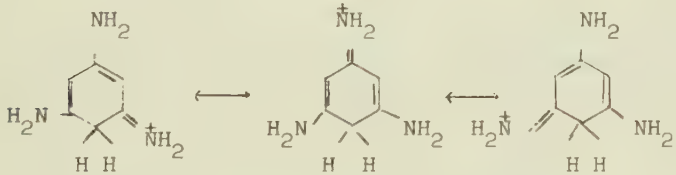
Eines der einprägsamsten Beispiele für die Inversion der Auxochrome ist der Uebergang vom Michler'schem Hydrolblau (λ max 610 nm) in das Auramin (λ max 433 nm):



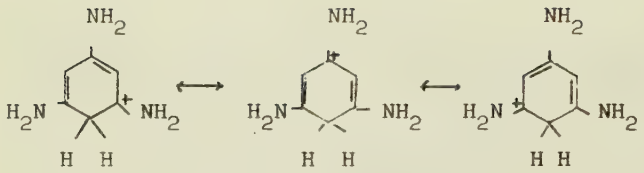
blau gelb

In einer nicht hinreichend beachteten, sehr wichtigen Untersuchung haben G. Scheibe und H. Köhler [33] die Absorptionsspektren der Salze des Anilins, m-Phenylendiamins und des 1.3.5-Triaminobenzols untersucht. Sie stellten zunächst fest, dass das Anilinsalz, das Disalz des m-Phenylendiamins und das Trisalz des symmetrischen Triaminobenzols annähernd die gleichen Absorptionsverhältnisse zeigen wie Benzol selbst. Dies bedeutet, dass die Aminogruppen protoniert worden sind, wodurch deren Auxochromenchrakter ausgelöscht

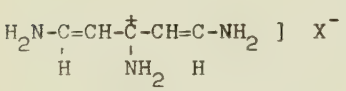
wird. Das Disalz des 1.3.5-Triaminobenzols absorbiert annähernd wie Anilin. Es sind also zwei Aminogruppen durch Salzbildung ausgeschaltet worden. Ganz andersartig liegen die Verhältnisse beim Monosalz des Triaminobenzols. Dieses besitzt eine Bande, die bei längeren Wellen liegt, als die längstwellige Bande des freien Triaminobenzols. Das recht steile Maximum liegt nämlich bei 360 nm. Nach langen Wellen sinkt die Bande steil ab. Sie ist beim Beginn des sichtbaren Spektrums fast völlig abgeklungen, sodass eine verdünnte Lösung praktisch farblos erscheint. Deutlicher noch wird der Effekt beim sym-Triaminoanisol, beim sym-Triaminoxylol und beim Triaminomesitilen. Die Maxima der langwelligen Banden sind nach 375, 390 und 400 nm verschoben. Die beiden Autoren ziehen aus diesen Phänomenen den überzeugenden Schluss, dass nicht eine Aminogruppe, sondern ein Kohlenstoffatom des Benzolsrings protoniert worden ist. Sie symbolisieren den Sachverhalt durch folgende Imonium-Grenzformeln:



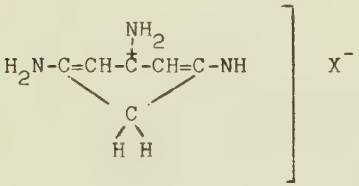
Wir ergänzen diese Beschreibung durch Hinzufügen der Carbeniumextremformeln:



Analog sind die Säureadditionsprodukte an das sym-Triaminoanisol, sym-Triaminoxylol und Triaminomesitylen zu formulieren. Von dem soeben erwähnten Penthamethin



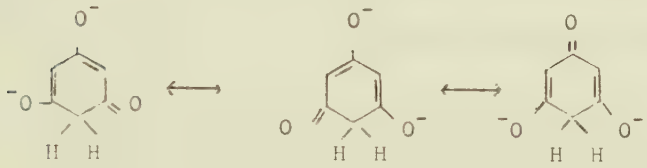
leitet sich das Additionsprodukt von einem Mol Säure an das sym-Triaminobenzol ab durch Ringschluss mit einer CH_2-Gruppe in 1.5-Stellung:



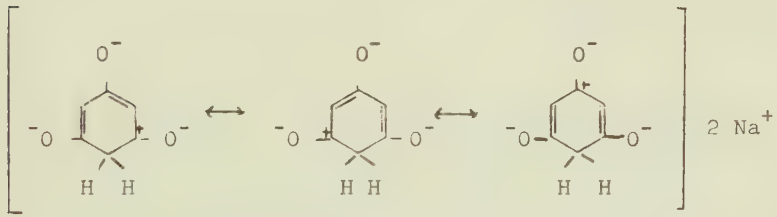
Es ist daher verständlich, dass dieses Salz sein Hauptmaximum im Ultraviolett besitzt.

Scheibe und Köhler konnten auch zeigen, dass das Dinatriumsalz des Phloroglucins eine ähnliche Absorption zeigt wie das Monosalz des Triaminobenzols. Es besitzt eine scharf

ausgeprägte Absorptionsbande im langwelligen UV mit Maximum bei rund 350 nm. Für dieses Dinatriumsalz werden folgende Grenzformeln angegeben:

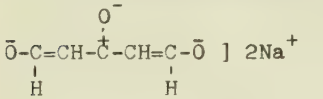


Fügen wir zu diesem Carbonyl-dioxeniat-Grenzformel noch die Carbenium-trioxeniat-Grenzformel hinzu:



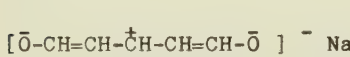
so sehen wir sofort, dass sich das Dinatriumsalz des Phloroglucins von Monosalz des sym-Triaminobenzols nur dadurch unterscheidet, dass an die Stelle der drei H_2N-Auxochrome drei Oxeniat-Auxochrome getreten sind. Bekanntlich haben die Auxochrome $-NH_2$ und O^- sehr ähnliche optische Wirkung. Denken wir uns aus den Dinatriumsalz des Phloroglucins die

ringschliessende NH_2-Gruppe entfernt, so gelangen wir zu folgendem Pentamethin:

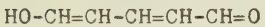


(sym. Carbenium-trioxeniat-Formel)

Dieses Penthamethin selbst ist noch nicht bekannt, wohl aber dasjenige, bei welchem die mittlere Oxeniat-Gruppe fehlt:

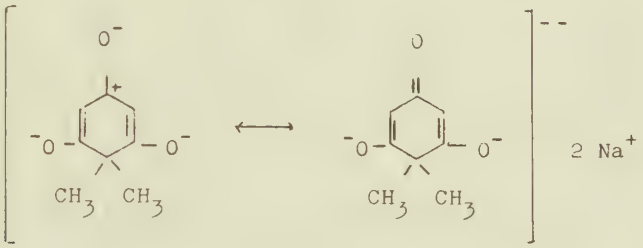


Dies ist nichts anderes als das Natriumsalz des Glutakondialdehyds:

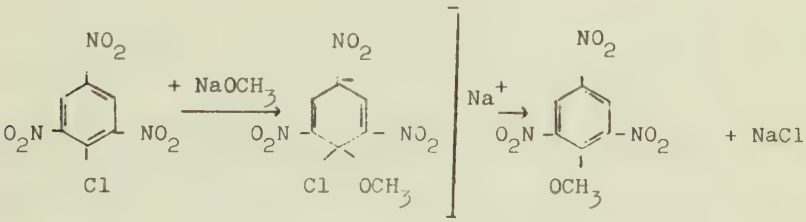


An der Mesomerie des Natriumsalzes sind ausser drei Carbeniumdioxeniat-Grenzzuständen noch zwei Carbonyl-monooxeniat-Grenzzustände beteiligt. Das längstwellige Maximum dieses Salzes liegt bei 365 nm. Im Phloroglucin-dinatriumsalz hat also die mesoständige Oxeniatgruppe und der Ringschluss durch $>CH_2$ einen hypsochromen Effekt von 15 nm hervorgerufen, in bester Uebereinstimmung mit der Regel der Inversion der Auxochrome. Eine sehr starke Stütze erhält die Auffassung von Scheibe und Köhler durch die Tatsache, dass das Dinatriumsalz der Filicinsäure, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Methylgruppen er-

setzt sind, nahezu die gleichen Absorptionsbande aufweist wie das Dinatriumsalz des Phloroglucins. Das Spektrum des Natriumsalzes der Filicinsäure wurde seinerzeit von G. Schwarzenbach [31] ausgemessen. Wir dürfen uns darauf beschränken, eine Carbeniumtrioxeniat und eine Carbonyldioxeniat-Grenzformel anzugeben:

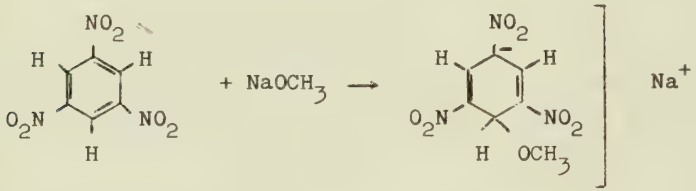


Ganz analog muss angenommen werden, dass auch die nucleophile Substitution über salzartige Additionsprodukte verläuft. Als Beispiel sei der Umsatz von Trinitrochlorbenzol mit Natriummethylat zu Trinitroanisol angeführt:



Das salzartige Zwischenprodukt ist hier mit der sym-Carbeniatformel symbolisiert. An der Mesomerie wirken noch mit die beiden identischen 2- bzw. 6-Carbeniatzustände sowie

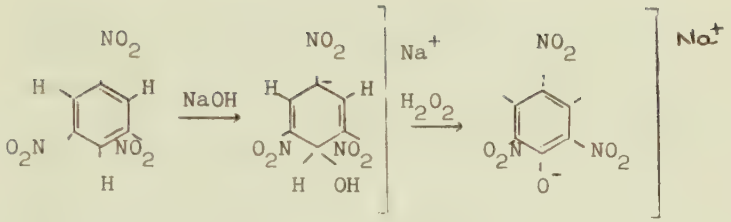
3-Nitrozustände. Der Austausch von Methylatanion und Chloranion erfolgt so rasch, dass sich die Zwischenstufe der Beobachtung entzieht. Behandelt man aber Trinitrobenzol selbst mit Natriummethylat, so lässt sich das salzartige Additionsprodukt nicht nur beobachten, sondern auch isolieren. Es löst sich mit intensiv roter Farbe in Methanol:



intensiv rot

Wiederum beschränken wir uns darauf, die sym-Carbeniatformel aufzuzeichnen. Eine Substitution findet hier nicht statt, denn hierzu müsste ein Hydrid-anion abgespalten werden.

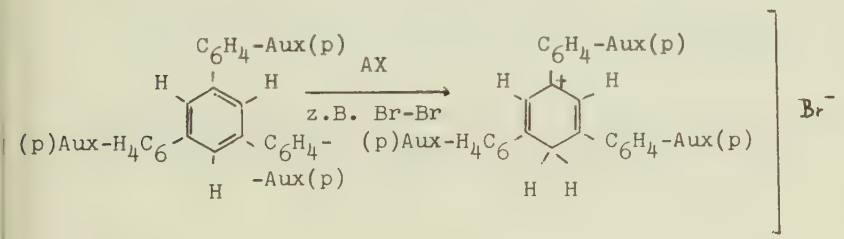
Ganz analog bildet Trinitrobenzol auch ein intensiv rotes Additionsprodukt mit Natriumhydroxid. Dieses ist so intensiv farbig, dass Trinitrobenzol in verdünnter wässriger Lösung als Indikator auf freies Alkali benutzt werden kann. Auch hier findet keine Abspaltung von Hydridanion statt. Dass aber der Wasserstoff bereits hydridähnlichen Charakter hat, zeigt sich darin, dass das Trinitrobenzol, welches in saurer Lösung durchaus oxidationsbeständig ist, in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxid oder Ferricyankalium glatt zu Pikrat oxidiert wird:



intensiv rot

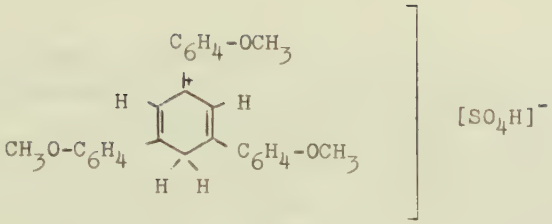
Auf der gleichen Linie liegt die leichte Ueberführbarkeit von Trinitrobenzol in Trinitroanilin mit Hilfe von Hydroxylamin.

Eine einfache farbtheoretische Uerberlegung weist uns den Weg, wie die Konstitution eines Benzolderivates abzuändern ist, damit die Absorptionsbande der salzartigen Zwischenstufe bei der elektrophilen Substitution ins sichtbare Gebiet rückt. Es muss einfach das Resonanzsystem verlängert werden. Das heisst, es müssen zwischen die Auxochrome und den Benzolring konjugierte Doppelbildungssysteme oder aromatische Ringe eingeschaltet werden. R. Wizinger kam zu der Vermutung, dass Auxochromhaltige Derivate des symmetrischen Triphenylbenzols geeignete Modellsubstanzen sein könnten:



Beim Studium der Literatur entdeckte er, dass bereits 1921 W. Schneider [34] und F.R. Seebach am sym-Trianisylbenzol Farbreaktionen beobachtet hatten, die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit derartigen langgesuchten ionoiden Additonsprodukten zuzuschreiben waren. Im Jahre 1921 konnten allerdings bei dem damaligen Stand der Theorie Schneider und Seebach nicht ahnen, welche Konstitution die von ihnen beobachteten farbigen Produkte haben könnten. Die interessante Arbeit fand nicht die verdiente Beachtung und geriet in Vergessenheit. Daran mag mit Schuld sein, dass diese Farbreaktionen nur im experimentellen Teil, der erfahrungsgemäss nur selten gründlich durchstudiert wird, näher beschrieben waren. Im theoretischen Teil heisst es nur ganz kurz: "Die Verbindung zeigt auffallende Farbreaktionen z.B. Halochromieerscheinungen und dürfte als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe interessanter Derivate des Triphenylbenzols dienen."

Im experimentellen Teil wird dann ausgeführt, dass das Trianisylbenzol sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violettroter Farbe löst. "Nach einigen Minuten verschwindet diese Farbe schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen und macht einen wesentlich helleren, braunroten Platz. Beim Verdünnen mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser scheidet sich dann eine Sulfonsäure in farblosen Nadeln ab." Sehr wahrscheinlich ist die rotviolette Halochromie auf die Bildung folgenden Säureadduktes zurückzuführen:

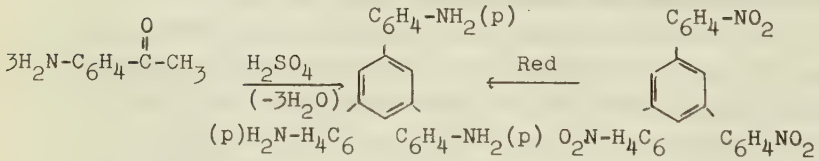


Schneider und Seebach teilten dann ferner mit, dass bei der Zugabe von wenig Brom zu einer Lösung des Trianisylbenzols in Eisessig, Chloroform oder Aethylnitrat für einen kurzen Augenblick eine smaragdgrüne Färbung auftrete. Es gelang ihnen dieses grüne Produkte auch in Substanz zu beobachten, als sie die Lösung des Trianisylbenzols mit Aether-Kohlensäure-Schnee abkühlten, und dann grössere Mengen Brom zugaben. Das Additionsprodukt schied sich dann "in Form von schönen,lebhaft grünen Kristallen" ab. Die Autoren schreiben weiter: "Leider lässt sich die Verbindung aber nicht isolieren, denn in dem Masse, wie die Kältewirkung des Aether-Kohlensäure-Schnees ausgeschaltet wird, verliert sie ihre schöne, grüne Farbe und die Kristalle verwandeln sich in einen schmutzig braunen Niederschlag, zugleich tritt Bromwasserstoff auf. Das dabei offenbar entstehende Bromsubstitutionsprodukt soll später untersucht werden."

Wie es häufig nach solchen Vorankündigungen der Fall ist, erfolgte auch hier keine spätere Mitteilung mehr.

Auch beim Anblasen von Trianisylbenzolkristallen mit Bromdampf lässt sich die smaragdgrüne Färbung beobachten: sie

verschwindet aber wieder innerhalb ganz weniger Sekunden. In der Hoffnung zu beständigeren tieffarbigen Bromadditionsprodukten zu gelangen, haben R. Wizinger und R. Demirok [35] das sym-Tris-p-aminophenylbenzol und das Tris-p-dimethylaminophenylbenzol dargestellt. Das Erstgenannte erhielten sie analog zur Synthese des 1.3.5-Triphenylbenzols aus Acetophenon aus p-Aminoacetophenon durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Sie stellten die Konstitution sicher durch den Nachweis, dass das gleiche Produkt entstand bei der Reduktion von sym-Tris-p-nitrophenylbenzol, welches sie aus p-Nitroacetophenon dargestellt hatten:



Auch das 1.3.5-Tris-p-aminophenylbenzol wird beim Anblasen mit Bromdampf grün. Die Färbung hält etwas länger an als beim Trianisylbenzol, verschwindet aber auch nach einigen Sekunden. Nun wurde das 1.3.5-Tris-p-dimethylaminobenzol

dargestellt, wobei Demirok die Methode von E. Fischer und H. Wille [36] zur Darstellung von Triphenylbenzol aus Acetophenon auf das Dimethylaminoacetophenon übertrug. Das Dimethylaminoacetophenon wurde mit Anilin und etwas Anilinchlorhydrat in Kohlensäurestrom 1 1/2 Stunden auf 170-180°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Anilin abdestilliert und das Rohprodukt durch Lösen in Salzsäure und Natronlauge sowie Umkristallisieren aus Pyridin und Alkohol gereinigt. Die Farbreaktion mit Bromdampf ist beim Tris-dimethylaminophenylbenzol viel intensiver als bei den anderen Präparaten. Sie kann als Vorlesungsexperiment einem grösseren Kreis demonstriert werden. Sie bleibt aber doch nur so kurze Zeit bestehen, dass eine Isolierung der grünen Substanz bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelang.

Wir haben nun versucht das Bromierungsprodukt des Trianisylbenzols zu fassen. Zu einer Lösung von Trianisylbenzol in Benzol wurde zunächst ein Mol Brom, ebenfalls in Benzol gelöst, zugegeben. Substitution trat offensichtlich ein, denn es war Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten. Der Eindampfrückstand, ein leicht bräunliches festes Produkt, war seinem breiten Schmelzpunktintervall nach fraglos uneinheitlich. Versuche durch fraktionierte Kristallisation, eine Trennung zu erzielen, misslangen. Unter der Voraussetzung, dass mit einem Mol Brom die Reaktion unvollständig geblieben sein könnte, wiederholten wir den Versuch mit einem grösseren Bromüberschuss. Diesmal war der Eindampfrückstand ölig; die Isolierung einer einheitlichen Substanz gelang auch hier nicht.

Wir haben auch versucht, ob sich das Trianisylbenzol nach der bei den auxochromhaltigen α.α-Diarylāthylenen mit Erfolg angewandte Methode nitrieren lässt. Wir lösten das Trianisylbenzol in Aceton, gaben etwas Pyridin zu und dann die berechnete Menge Tetranitromethan zu. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelb. Nach dem Stehen über Nacht wurde eingedampft. Es hinterblieb ein fester gelber Rückstand, der aber beim Umkristalliesieren aus Alkohol wesentlich heller wurde. Nach dreimaliger Wiederholung der Umkristallisation lag schliesslich reines farbloses Trianisylbenzol vor. Wenn überhaupt, hatte die Nitrierung nur im geringen Umfang stattgefunden.

Wir griffen nun ebenfalls zum sym-Hexamethyltriaminotriphenylbenzol, das nach den Vorversuchen von Demirok deutlich reaktionsfähiger ist. Wir stellten das sym-Tris-Dimethylaminobenzol dar nach der bereits oben erwähnten [35] Methode dar. Wir können die Angaben Demiroks bestätigen. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 9-10 %. Das abs. Ausgangsmaterial benötigte p-Dimethylaminoacetophenon hatte Demirok nach den Angaben von Silvia Broccard-Losinger [37] dargestellt. Die Methode geht auf H. Staudinger zurück, wurde aber von S. Losinger wesentlich verbessert. Sie besteht im Umsatz von Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink. Staudinger hatte Ausbeuten von etwa 2 % erhalten. Losinger gelang durch bestimmte Variationen der Versuchsbedingungen eine Ausbeutesteigerung auf rund 10 %. Wenn auch die Ausgangsmaterialien nicht kostpielig sind, so bedeutet doch eine Ausbeute von nur 10 % eine sehr erhebliche Verteuerung. Vor allem aber benötigte die Methode sehr viel Zeit. Wesentlich bessere Ausbeuten, nämlich rund 45 % der Theorie, lie-

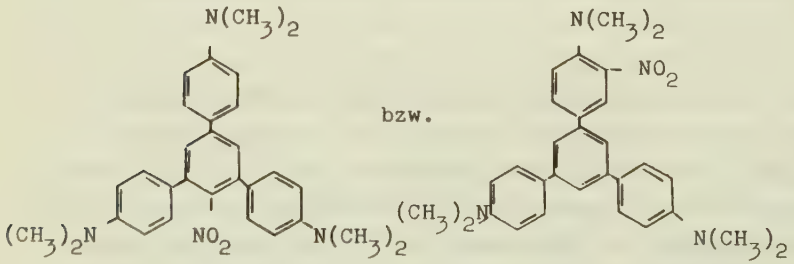
fert das später von R. Hotz [38] am Institut für Farbenchemie in Basel ausgearbeitete Verfahren, welches in der Methylierung des käuflichen p_Aminoacetophenons mit Dimethylsulfat und Natriumbicarbonat besteht. Für eine gute Ausbeute ist wesentlich die Verwendung von Bicarbonat und nicht etwa von Natriumhydroxid wie meist üblich. Das Verfahren bietet ausserdem den Vorteil, dass geringere Substanzmengen als beim alten Verfahren umgesetzt werden müssen, und dass viel weniger Zeit und Mühewaltung erforderlich ist.

Wir nahmen an, dass die Substitution bevorzugt am mittleren Kern stattfinden würde. Zunächst versuchten wir ein Monobromsubstitutionsprodukt zu fassen, indem wir die berechnete Menge Brom zur benzolischen Lösung des Tris-dimethylaminophenylsbenzols gaben. Das Brom wurde rasch verbraucht, aber der Eindampfrückstand, ein hell-graugelbes Pulver, liess sich durch Umkristallisation nicht reinigen. Wir haben auch mit Bromüberschuss gearbeitet in der Hoffnung, vielleicht ein leichter zur reinigendes höheres Bromierungsprodukt fassen zu können. Aber bei keinem der Versuche stellte sich Erfolg ein.

Nunmehr versuchten wir ein Mononitroderivat darzustellen. Wir benutzten wiederum die Methode, welche bei den auxochromhaltigen α.α-Diaryläthylenen sich als nützlich erwiesen hatte, d.h. es wurde als Nitrierungsmittel Tetranitromethan in Aceton bei Gegenwart von Pyridin angewandt. Die Komponenten wurden in der Kälte zusammengegeben und das Gemisch anschliessend noch eine Stunde unter Rühren stehen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich orangengelb.

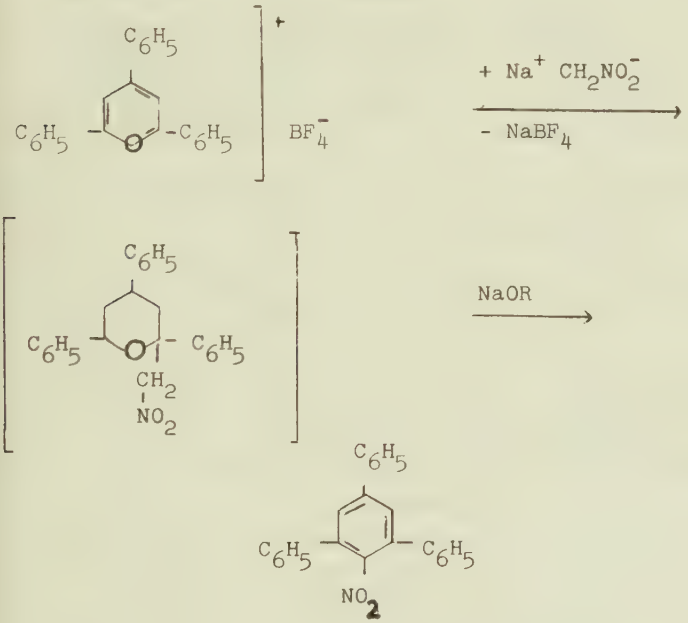
Beim Einengen auf die Hälfte des Volumens fiel ein orangengelber, halbfester Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und dann durch Umkristallisation gereinigt. Nachdem sechsmal aus Pyridin + Wasser und einmal aus Ligroin umkristallisiert worden war, blieb der Schmelzpunkt des orangengelben Pulvers bei 185°C konstant. Die Analysenzahlen (C, H, N) stimmten gut auf das Mononitroprodukt der Summenformel $C_{30}H_{32}N_4O_2$. Die Substanz ist gut löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Pyridin, mässig löslich in Ligroin und schwerlöslich in Methanol und Aethanol. Die Lösung in Pyridin zeigt eine von einem Minimum bei 378 nm steil aufsteigende symmetrische Absorptionsbande mit Maximum bei 444 nm.

Unbeantwortet ist zunächst die Frage, ob die Nitrierung am zentralen Benzolring, oder an einem der äusseren Phenylgruppen stattgefunden hat. Es stehen also folgende beiden Konstitutionsformeln zur Diskussion:



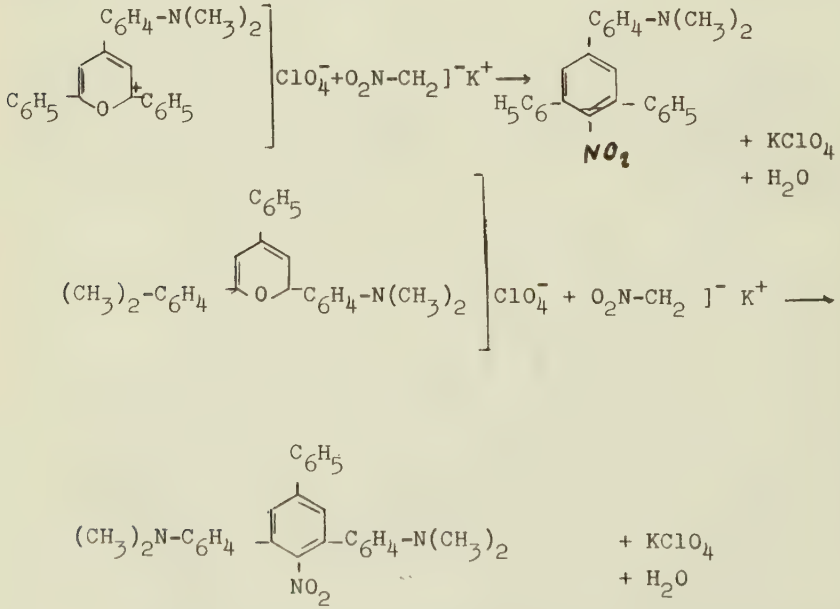
Wir beabsichtigten zunächst,das Produkt am zentralen Benzolring mit Hilfe einer eindeutig verlaufenden Synthese darzustellen und mit unserem Produkt zu vergleichen.

1957 hatte K. Dimroth [39] das 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol erhalten durch Umsatz von 2.4.6-Triphenylpyryliumfluorat mit Nitromethannatrium in Alkohol:



Dimroth [40] verbesserte die Methode bald darauf, indem er das Pyryliumsalz in absoluten Butanol suspendierte und an

Stelle von Nitromethannatrium Nitromethankalium im äquimolekularer Menge einsetzte. Das Nitromethankalium stellte er in der Weise her, dass er die berechnete Menge metallisches Kalium in tert-Butanol auflöste und dann Nitromethan zugab. Die Methode liess sich auf Triarylpyryliumsalze mit den Substituenten CH_3, Cl, Br, OCH_3 in den Phenylgruppen übertragen und schliesslich auch auf das 2-Methyl-4.6-diphenyl-und das 2.4.6-Trimethylpyryliumsalz. J. Dötzer [41] übertrug die Methode von Dimroth im Rahmen einer Untersuchung über die Inversion der Auxochrome auf das 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyryliumperchlorat und auf das 2.6-Bis-dimethylaminophenyl-pyryliumperchlorat:

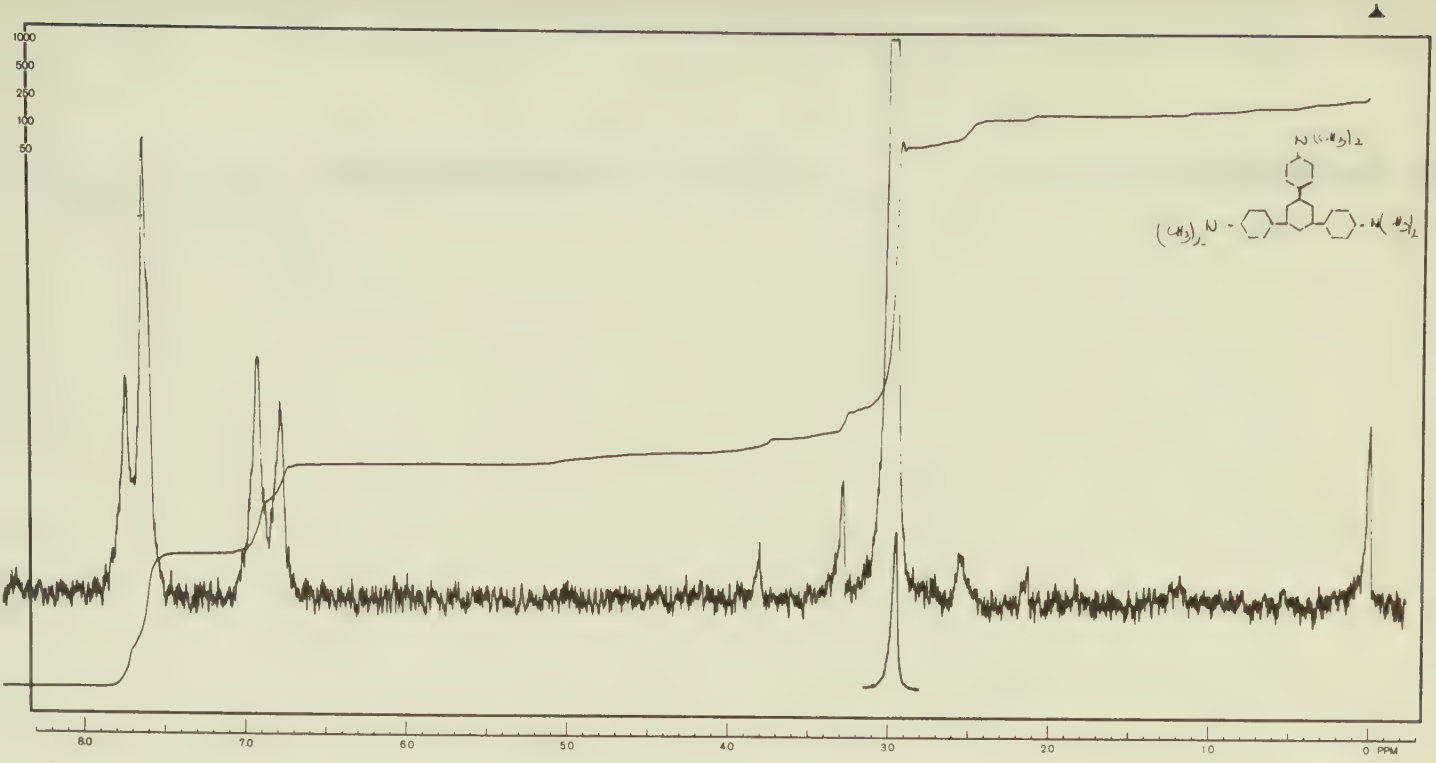


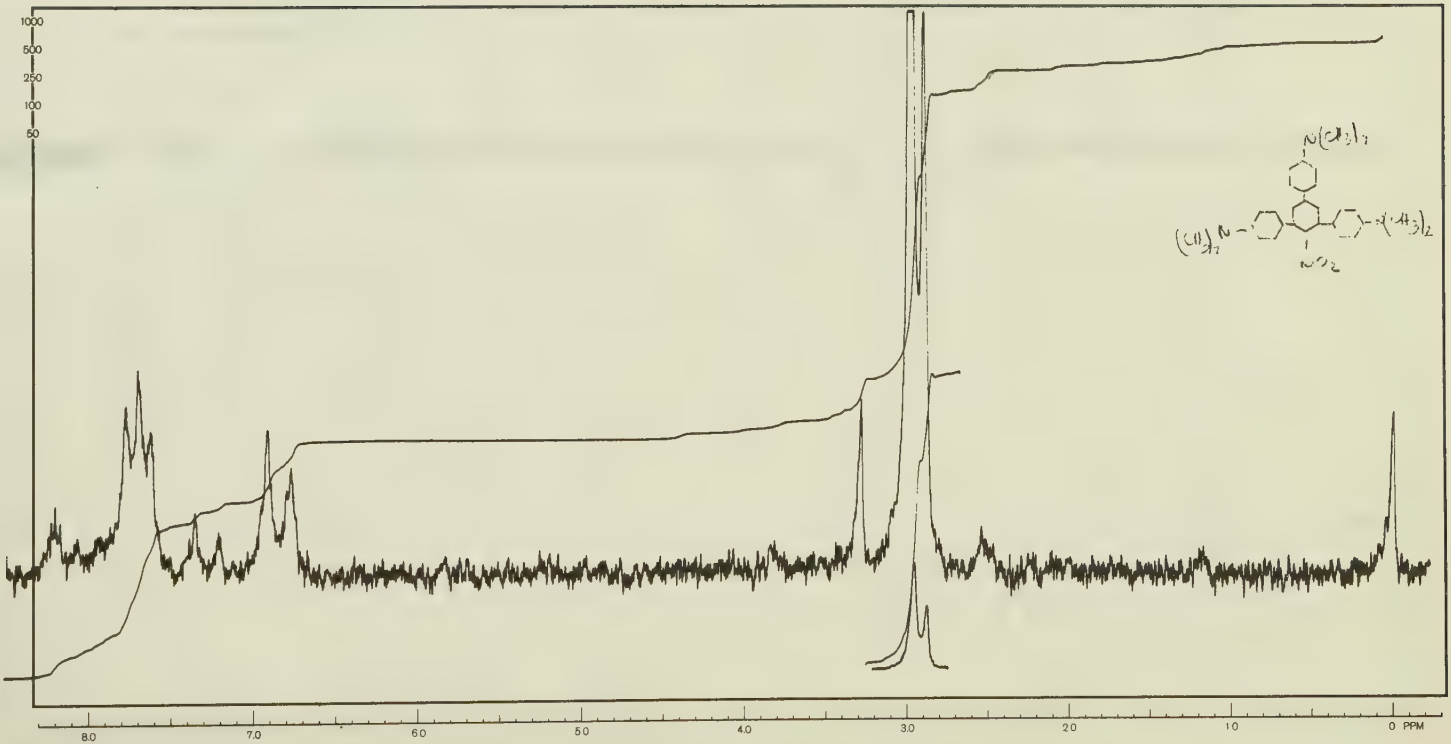
Für Dötzer waren diese Nitrokörper in erster Linie wichtig als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der entsprechenden Triphenylbenzole mit Dimethylaminogruppen in den seitlichen Benzolringen durch Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe, diazotieren und verkochen der Diazoniumsalze mit Alkohol. Da das sym-Tris-p-dimethyl-aminophenylbenzol auf andere Weise, nämlich durch Kondensation von Dimethylaminoacetophenon mit sich selbst [35] bequemer zugänglich war, war es für ihn nicht notwendig den umständlicheren Weg über das 2.4.6-Tris-p-dimethylaminophenyl-pyryliumsalz einzuschlagen.

Der Umsatz des 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyryliumsalzes mit Nitromethankalium verlief einigermassen befriedigend (Ausbeute 38 %). Dagegen ergaben sich beim 2.6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat zunächst Schwierigkeiten. Die Nitroverbindung bildete sich nur in Spuren. Vermutlich erklärt dies sich dadurch, dass durch die beiden Dimethylaminogruppen der Elektronenmangel im Pyryliumion so stark abgeschwächt ist, dass die Anlagerung des Nitromethananion nur noch schwer erfolgt. Durch eine eigenartige Zufallsentdeckung gelangte Dötzer aber schliesslich doch zum Ziel. Als er anstelle des Monoperchlorats das an einer Dimethylaminogruppe protonierte Diperchlorat einsetzte, erhielt er den gewünschten Nitrokörper in einer Ausbeute von 23 %. Mit der gebotenen Zurückhaltung spricht Dötzer die Annahme aus, dass durch die Ausschaltung der einen Dimethylaminogruppe der Elektronenmangel am Pyryliumring soweit vergrössert wird, dass das Nitromethananion wie beim Pyryliumsalz mit nur einer Dimethylaminogruppe nun wieder leichter addiert wird.

Wir haben nun versucht das 2.4.6-Tris-p-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat in das 2.4.6-Tris-dimethylaminophenyl-nitrobenzol umzuwandeln. Beim versetzen der Suspension des intensiv violetten Pyryliumsalzes in tertiärem Buthanol mit Nitromethankalium trat Farbumschlag über rot nach gelb und schliesslich nach braun ein. Man konnte also annehmen, dass die erwartete Reaktion eingetreten sei. Beim Aufarbeiten (s. exp. Teil) wurde aber nur eine geringe Menge eines unansehlichen braungelben schlammartigen Niederschlages erhalten, aus dem wir auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuches keine reine Substanz isolieren konnten. Wir griffen nun auf die Erfahrung Dötzers beim Diperchlorat zurück. Wir setzten das Di- und Tri-perchlorat ein, leider aber verliefen auch diese Versuche erfolglos.

So blieb uns als letzter Ausweg die Untersuchung des NMR-Spektrums. Herr Prof. Dr. W. Jenny (Universität Bern und Ciba AG) hatte die grosse Liebenswürdigkeit, diese Prüfung in der analytischen Abteilung der Ciba AG durchführen zu lassen. Hierfür sei ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt. Als Lösungsmittel diente Dimethylsulfoxid. Die Kurvenbilder sind beigefügt. Eine absolut sichere Entscheidung lässt der Befund nicht zu. Doch soll nach Ansicht der Experten die Stellung der Nitrogruppe am mittleren Kern wahrscheinlicher sein als an einem der Seitenkerne.

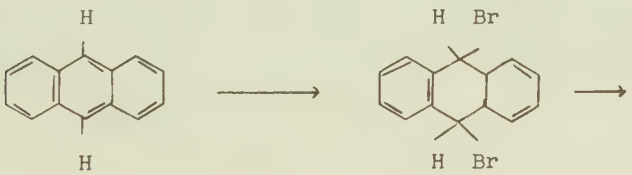

1000
500
250
100
50
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0 PPM

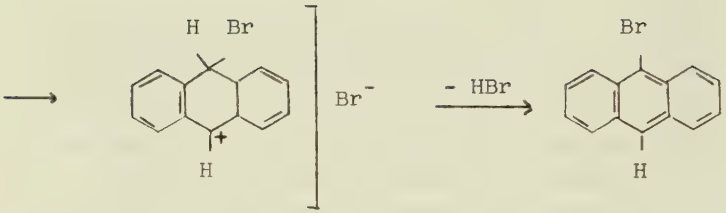

1000
500
250
100
50
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0 PPM

Versuche in der Reihe der auxochromhaltigen Anthracenderivate

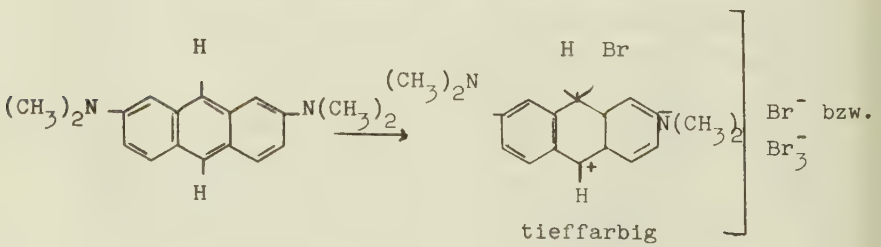
Da es uns nicht gelungen ist, beim 1.3.5-Trisdimethylaminophenylbenzol die salzartigen Vorstufen zu fassen, suchten wir nach anderen aromatischen Verbindungen, bei welchen Aussicht bestehen könnte diese Vorprodukte zu fassen. Am aussichtsreichsten erschien uns hierfür das bisher noch unbekannte 2.7-Tetramethyldiaminoanthracen, und zwar auf Grund folgender Ueberlegungen bzw. experimenteller Befunde.

Gibt man in eine Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff in der Kälte Brom, so fällt Anthracendibromid aus. Beim Erwärmen geht dieses unter Abspaltung von Bromwasserstoff in 9-Brom-Anthracen über: Sehr wahrscheinlich verläuft diese Reaktion in der Weise, dass das nichtionisierte Anthracendibromid in der Wärme negatives Bromion abspaltet unter Bildung eines salzartigen Bromo-Bromids. In diesem Bromo-Bromid wirkt das Carbenium C-Atom oder genauer ausgedrückt das C-Atom, an dessen Mesomerie der Carbeniumzustand mitbeteiligt ist, stark elektronensaugend. Dadurch wird aus der >CHBr-Gruppe das Proton abgespalten und es bildet sich das Substitutionsprodukt:





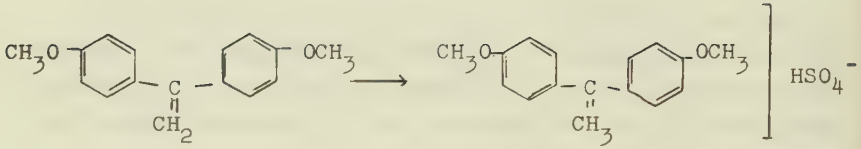
Die ionoide Zwischenstufe spaltet so rasch HBr ab, dass sie nicht beobachtet werden kann. Wir haben hier also ähnliche Verhältnisse, wie wir es weiter oben (Seite 7) beim Diphenyläthylen gesehen haben. Beim α.α-Diphenyläthylen war es möglich gewesen, durch Einführung von 2-Dimethylaminogruppen in die p-Stellungen zum α-C-Atom die salzartigen Zwischenstufen soweit zu stabilisieren, dass sie isoliert werden konnten. Dementsprechend erschien es möglich, dass dies beim 2.7-Tetramethyldiaminoanthracen auch der Fall sein könnte:



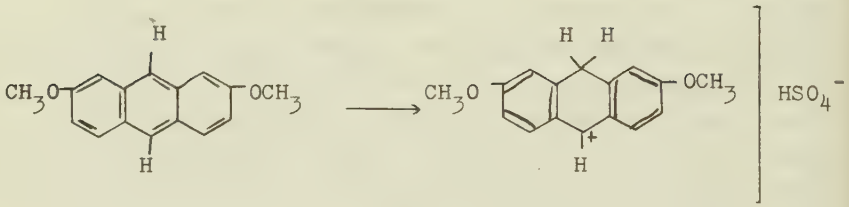
In der bereits erwähnten Dissertation von N. Demirok [35] ist schon von Versuchen in dieser Richtung die Rede. Demirok hatte versucht, beim 2.7-Dimethoxyanthracen und 2.7-Diaminoanthracen zum Ziel zu gelangen. Seine wichtigsten Ergebnisse seien hier zusammengefasst.

Das 2.7-Dimethoxyanthracen war bekannt. J. Hall und A.G. Perkin [42] hatten es auf folgendem Wege dargestellt: Sie hatten 2.7-Dioxyanthrachinon mit Al-Amalgam und Ammoniak zu 2.7-Dioxyanthracen reduziert. Dieses wurde dann acetyliert und durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Methanol in das Dimethoxyderivat übergeführt. Die Ausbeuten waren nur recht mässig, aber für eine rein wissenschaftliche Untersuchung schliesslich ausreichend.

Das 2.7-Dimethoxyanthracen bildet farblose Kristalle vom Smp. 217-219°C. Die Lösungen im Benzol, Alkohol oder Eisessig zeigen die für viele Anthracenderivate charakteristische intensive violettblaue Fluoreszenz. Wie sich Dianisyläthylen in konz. Schwefelsäure intensiv orange löst in Folge Bildung von Dianisylmethylcarbeniumsalz, so zeigt auch das 2.7-Dimethoxyanthracen mit konz. Schwefelsäure intensive Halochromie. Konzentriertere Lösungen sind rot, verdünnte orangegelb und zeigen eine geradezu wundervolle gelbgrüne Fluoreszenz. Es darf angenommen werden, dass diese Farberscheinung auf die Bildung eines Dianisylcyclomethylencarbeniumsalzes zurückzuführen ist:



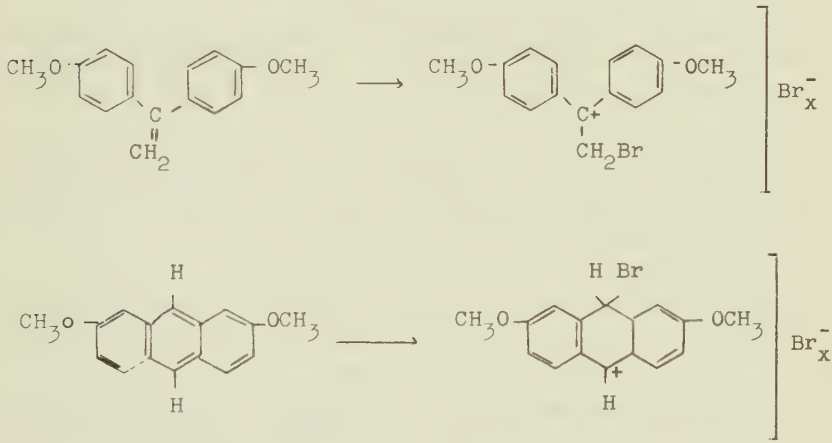
Analog



Hier ist also wie bei den Diaryläthylenen das nichtionoide- ionoide Säureadditionsprodukt beobachtbar, was umsomehr hervorgerufen zu werden verdient, weil es sich hier um die Protonierung eines aromatischen Ringsystems handelt.

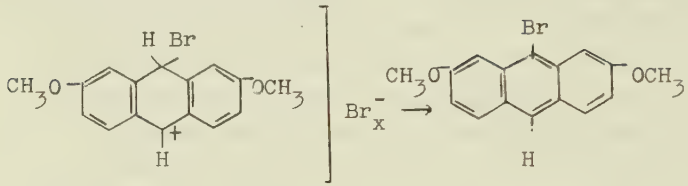
Wir haben die Absorptionskurve des 2.7-Dimethoxyanthracens in konz. Schwefelsäure ausgemessen. Im sichtbaren Gebiet ist eine gutausgeprägte steile Bande vorhanden mit λ max 494 nm. Die Absorptionsverhältnisse sind denjenigen des Dianisyläthylens und des Dianisylcarbinols in konz. Schwefelsäure ausserordentlich ähnlich. Ersteres zeigt λ max 486 nm, letzteres λ max 506 nm. Auch diese Befunde sprechen für die angenommene Konstitution des Schwefelsäureadditionsproduktes von 2.7-Dimethoxyanthracen.

Auch gegen Bromdampf verhält sich das 2.7-Dimethoxyanthracen ganz analog wie das Dianisyläthylen. Ueber die Farbreaktionen des Dianisyläthylens mit Bromdampf wurde eingangs (Seite 2) ausfuhrlich berichtet. Kommen Bromdämpfe mit Kristallen von Dianisyläthylenen in Berührung, so werden diese vorübergehend intensiv rotviolett. Das 2.7-Dimethoxyanthracen wird mit Bromdampf dunkelviolett. Die Farberscheinung geht nur langsam zurückgehen; sie hält sich länger als beim Dianisyläthylen. Beide Farbreaktionen sind auf die Bildung analoger Bromo-Bromide zurückzuführen:

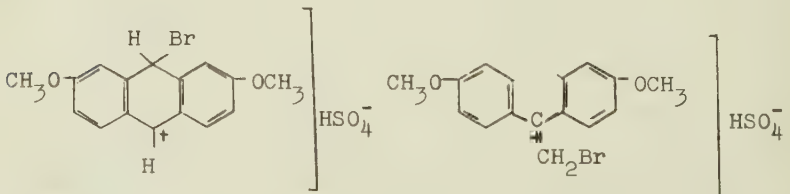


Wie beim Dianisyläthylen liess sich auch beim 2.7-Dimethoxyanthracen das Bromo-Bromid nicht in festem Zustand isolieren. Bei Abwesenheit von überschüssiger Säure geht es unter Bromwasserstoffentwicklung unter Rückgang der Farbe in das Brom-

substitutionsprodukt über:

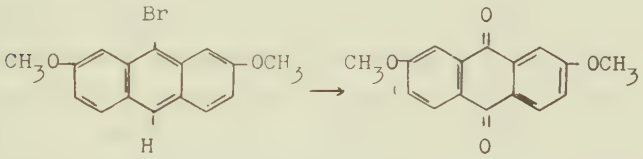


Demirok konnte das 2.7-Dimethoxy-9-Brom-Anthracen isolieren durch Einwirkung von 1 Mol Brom auf 2.7-Dimethoxyanthracen in Benzollösung. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es blassgelbe seidenglänzende Nadeln vom Smp. 144-145°C. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und in Eisessig zeigen grüne Fluoreszenz. Löst man eine Spur in konz. Schwefelsäure, so erhält man eine violettrote Lösung. Konzentriertere Lösungen sind intensiv orangenrot. Das violettrote Schwefelsäureadditionsprodukt entspricht dem carminroten Schwefelsäureadditionsprodukt an α.α-Dianisyl-β-Bromäthylen:



violettrot carminrot

Die Einführung des Broms hat in beiden Fällen farbtiefend gewirkt. Auf dieses interessante Phänomen, welches in naher Beziehung zur Inversion der Auxochrome steht, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. In der Dissertation H. Klute [43] ist dieses Thema eigehender behandelt worden. Dass die Bromierung am mittleren Kern stattgefunden hat, konnte einwandfrei bewiesen werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht nämlich 2.7-Dimethoxyanthrachinon:

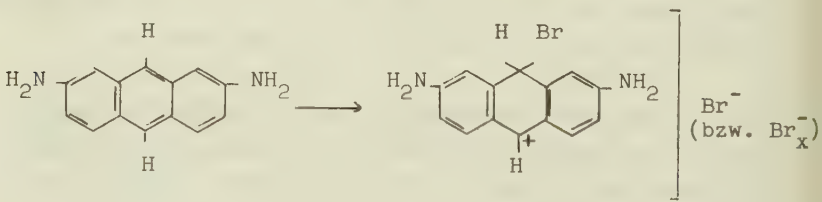


Dass das Brom an die 9 und nicht an die 10 Stellungen getreten ist, ist weder durch Abbaureaktionen noch durch Synthese bewiesen. Es darf aber als sicher gelten, dass die Bromierung in 9-Stellung erfolgt ist, denn naturnotwendig muss das Brom von dem unter dem Einfluss der Methoxygruppe stehenden Kohlenstoffatom 10 abionisieren.

Demirok hat auch die Reaktion des 2.7-Dimethoxyanthracens mit Tetranitromethan untersucht und festgestellt, dass dabei keine Nitrierung stattfindet, sondern lediglich Oxydation zu 2.7-Dimethoxyanthrachinon.

Demirok ging nun zum 2.7-Diaminoanthracen über in der Hoffnung, dass hier die salzartigen Zwischenstufen stabiler sein würden. Das 2.7-Diaminoanthracen war noch nicht bekannt. Es wurde durch Reduktion von 2.7-Diaminoanthrachinon mit

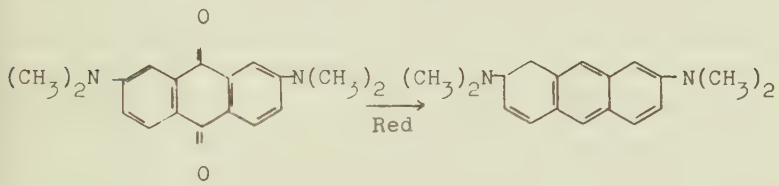
Zinkstaub und Natronlauge erhalten. Die Substanz erwies sich als so oxidationsempfindlich, dass die völlige Reinigung nicht gelang. Schliesslich hatte aber Demirok doch geringere Mengen eines sicherlich zumindest 95%-igem Präparates in Händen. Es bildete schöne farblose Kristallnadeln mit Zersetzungspunkt 229-232°C. Beim Stehen an der Luft verfärbten sich diese Kristalle nach braun. Die Lösung im Methanol fluorescierte blau, diejenige in Eisessig grün. Lässt man auf feinverteiltes 2.7-Diaminoanthracen Bromdampf einwirken, so stellt sich eine schöne grüne Farbreaktion ein, die mehrere Minuten bestehen bleibt. Das grüne Bromo-Bromid lässt sich sogar in Aceton und in Eisessiglöung beobachten. In Aceton verschwindet die Färbung bald wieder, in Eisessiglösung klingt sie im Lauf erst einer halben Stunde ab. Demirok konnte im Handspektroskop die Lage des Maximums bei etwa 630 nm feststellen. Diese Zahl, die naturgemäss nur angenähert gilt, steht nach den bisherigen Erfahrungen im Einklang mit der erwarteten Konstitution:



Farblos grün (λ max ca. 630 nm)

Leider standen Demirok kein weiteres Ausgangsmaterial mehr zur Verfügung. Die weitere Untersuchung musste aus zeitlichen Gründen abgebrochen werden.

Man durfte erwarten, dass das 2.7-Tetramethyldiaminoanthracen mit Brom ein noch etwas stabileres Bromo-Bromid geben würde als das 2.7-Diaminoanthracen. Das 2.7-Tetramethyldiaminoanthracen war noch nicht bekannt. Wir hofften es durch Reduktion von 2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon erhalten zu können:



Das 2.7-Tetramethyldimethylaminoanthrachinon ist 1934 von R. Jones und R.F. Mason [44] durch Erhitzen von 2.7-Dichloranthrachinon mit Dimethylamin unter Druck erhalten worden. So hiess es zuerst, das 2.7-Dichloranthrachinon darstellen. Dieses erhält man [44] duch Behandeln des Natriumsalzes der 2.7-Anthrachinondisulfonsäure mit Kaliumschlorat und Salzsäure. Zuf Verfügung stand uns ein technischesGemisch von Anthrachinon 2.6- und -2.7-disulfonsäure, welches uns von der Ciba AG liebenswürdigerweise überlassen worden war. Zur Trennung der beiden isomeren Disulfonsäuren benutzten wir die in einer Arbeit von E.H. Fierz und W. Andreau [45]

beschriebene Methode. 450 g unseres technischen Produktes wurden in einem Liter 9%-iger Kochsalzlösung aufgelöst. Im Laufe von 24 Stunden, während denen zeitweilig gerührt wurde, kristallisierte die Anthrachinon-2.6-disulfonsäure als reines Dinatriumsalz aus. Nach dem Absaugen wurde die Mutterlauge auf drei Liter verdünnt und heiss mit Kalk neutralisiert. Nach der Neutralisation wurden 60 g Soda zugegeben. Es wurde vom Niederschlag ($CaCO_3$ und Gips, herrührend von der Schwefelsäure im Rohprodukt) abfiltriert und der Niederschlag mit 1 1/2 Liter Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden stark eingeengt, woraufhin sich die Anthrachinon-2.7-disulfonsäure als Natriumsalz ausschied. Durch fünfmalige Umkristallisation aus Kochsalzlösung wurde es rein erhalten.

Nach den Angaben des D.R.P. 284 976 (F.R.D.L. 12, 409) lässt sich 2.7-Dichloranthrachinon mit guter Ausbeute erhalten durch Erhitzen von Anthrachinon-2.7-disulfonsäurechlorid in Thionylchlorid auf 230°C. Fierz und Andreau haben in der erwähnten Arbeit den Versuch mit 10 g Disulfonchlorid im Bombenrohr wiederholt und das Dichlorderivat in einer Ausbeute von 60 % erhalten. Da uns ein geeigneter Autoklav für einen grösseren Ansatz nicht zur Verfügung stand, sahen wir uns gezwungen ebenfalls mit kleinen Quantitäten im Bombenrohr zu arbeiten. Da aber immer wieder Explosionen eintraten, wandten wir uns der Methode des Umsatzes des Anthrachinondisulfonsäurenatriums mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu. Im D.R.P. 205 913 (F.R.D.L. 9, 673) wird mit Natriumchlorat gearbeitet. R. Jones und R.F. Mason [44] geben in ihrer sehr knappen Vorschrift an, dass die Kaliumchlorat benutzt haben. Leider teilen sie keine

Gewichtsmengen mit. In Kombination beider Vorschriften sind wir folgendermassen vorgegangen: In einer Lösung von 20 g 2.7-anthrachinondisulfonsäurem Natrium in 200 ccm Wasser wurden 20 g $KClO_3$ zugegeben und das ganze unter Rückfluss auf dem Oelbad auf 95° erhitzt (Kontaktthermometer). Dann wurden langsam 25 ccm Salzsäure zutropfen gelassen. Nach einer halben Stunde wurde eine Aufschlämmung von 5 g Kaliumchlorat in 40 ccm Wasser zugefügt und weitere 8 ccm konz. Salzsäure zufliessen gelassen. Die Temperatur wurde 24 Stunden bei 95°C konstant gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich ein Gemisch von 2-Chlor-7-anthrachinon-7-sulfonsaurem Kalium und 2.7-Dichloranthrachinon abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und dann in der Siedehitze mit Tetrachlorkohlenstoff das 2.7-Dichloranthrachinon extrahiert. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde zur Trockne verdampft und das rohe Dichloranthrachinon durch Umkristallisieren aus Anisol gereinigt. Das reine Produkt bildet zitronengelbe Nädelchen vom Smp. 231-232°C. Die Ausbeute betrug etwa 30 %. Wir haben in mehreren Ansätzen 25 g hergestellt.

Es sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass bei dieser Reaktion grosse Vorsicht am Platze ist. Es kann sich nämlich bei der Einwirkung der Salzsäure auf Kaliumchlorat ausser Chlor noch Chlordioxid entwickeln, welches zu Verpuffungen enventuell auch zu Explosionen Anlass geben kann. Es muss unbedingt mit einer Glasschliffapparatur gearbeitet werden, da Kork die Explosionsgefahr erhöhen würde. Wir haben bei jedem Ansatz nach einiger Zeit (ca. 1 Stunde) eine Verpuffung erlebt, die aber völlig harmlos verlief.

Eine Wiederholung der Verpuffung trat nie ein. Vor der Uebertragung der Methode auf grössere Ansätze erscheint es geboten, die Reaktionsverbindungen sorgfältig auszuarbeiten dahingehend, dass die Chlordioxidentwicklung möglichst unterbunden wird.

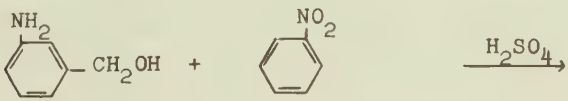
Die Umwandlung in 2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon wurde nach den Angaben von R. Jones und R.F. Mason [44] durchgeführt, d.h. durch Erhitzen des Dichloranthrachinons mit 50%-igem Dimethylamin und Amylalkohol bei Gegenwart von Kupferpulver auf 220°C im Autoklaven während 8 Stunden. Das Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Amylalkohol gereinigt. Das reine Tetramethyldiaminoanthrachinon bildet blaurote Blättchen vom Smp. 326°C. (Unkorrigiert; Lit. 317°C). R. Jones und R.F. Mason haben versucht, das 2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon zum entsprechenden Anthracen zu reduzieren. Bei der Reduktion mit Aluminium oder Kupferpulver in konz. Schwefelsäure erhielten sie nur ein dickflüssiges gelbes Oel, welches sich an der Luft bald wieder zum Ausgangsmaterial rückoxidierte. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Essigsäure erhielten sie ein in gelben Blättchen kristallisierendes Produkt (Smp. 180°C), dessen Stickstoffwert auf die Summenformel $C_{18}H_{20}ON_2$ passte. Demnach wäre ein Sauerstoffatom durch zwei H-Atome ersetzt worden. Die Autoren nehmen an, dass es sich wahrscheinlich um 2.7-Tetramethyldiamino-9-(bzw. 10)-anthron handle.

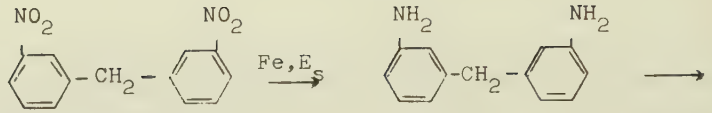
Nach diesen Angaben war zu erwarten, dass die Reduktion zum 2.7-Tetramethyldiaminoanthracen nur unter sehr energischen

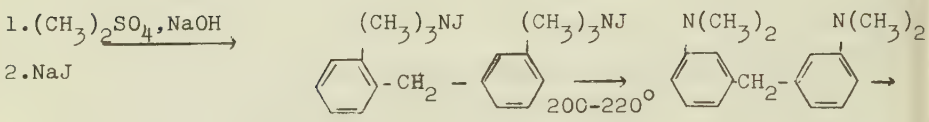
Bedingungen gelingen könnte. Wir haben zunächst die von Demirok bei der Reduktion von 2.7-Diaminoanthrachinon mit einigem Erfolg benutzte Methode angewandt. Diese Methode besteht, wie bereits erwähnt, im Behandeln der feinsuspendierten Substanz mit Zinkstaub und Alkali. Die anfänglich rote Suspension wurde braungelb. Schon beim Abfiltrieren verwandelt sich das braungelbe Pulver in ein Oel, welches an der Luft bald stark nachdunkelte. Daraufhin entschlossen wir uns zu einem sehr energischen Verfahren, nämlich zur berühmten Zinkstaubschmelze von E. Clair. 1 Teil 2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon wurde mit einem Teil Zinkstaub, 1 Teil Natriumchlorid und 5 Teilen Chlorzink bei etwa 200° zusammengeschmolzen und dann die Temperatur langsam erhöht, bis eine klare Schmelze entstanden war. Das Aufarbeiten in der üblichen Weise - Auflösen in HCl, Ausfällen mit $NaHCO_3$, Ausäthern des Niederschlages, Eindampfen der ätherischen Lösung - führte aber nur zu einer bräunlichen schmierigen uneinheitlichen Substanz.

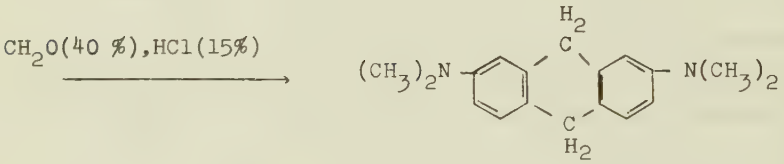
Dieses Ergebnis liess es uns geraten erscheinen nach einem neuen Weg zu suchen.

R. Jones und R.F. Mason [44] haben das 2.7-Tetramethyldiamino-9.10-dihydroanthracen auf einem allerdings recht umständlichen Weg dargestellt, der sich durch folgende Formeln wiedergeben liess:



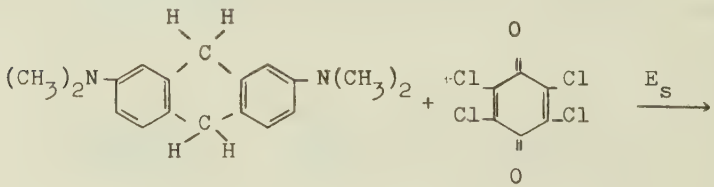


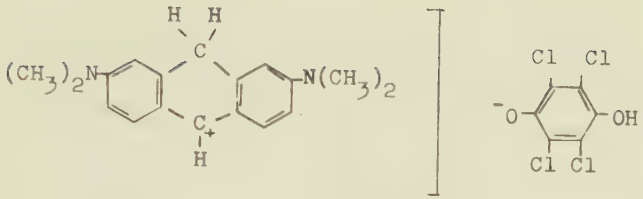




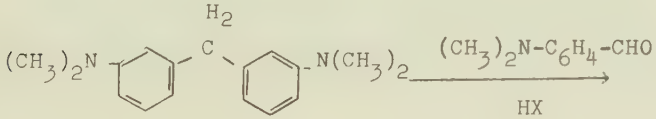
Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildete das 2.7-Tetramethyldihydroanthracen farblose Nadeln vom Smp. 198°C. Mit Chloranil in Eisessig entstand eine tiefgrüne Substanz, die jedoch nicht in reiner Form erhalten wurde.

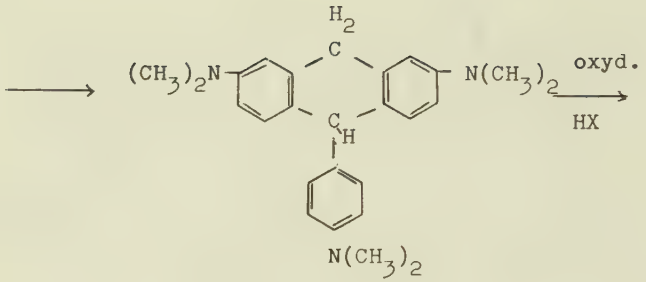
Ueber die Natur dieser tiefgrünen Substanz äussern sich die Autoren nicht. Die nächstliegende Annahme wäre die folgende:

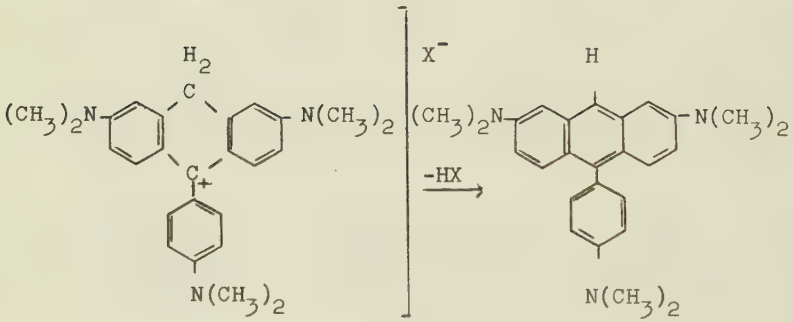




Das farbige Kation würde sich demnach ableiten vom Kation des Michler'schen Hydrolblaus durch Ringschluss mit einer CH_2-Gruppe. Es würde sich also um ein-Additionsprodukt von Säure (Tetrachlorhydrochinon) an 2.7-Tetramethyldiamino-anthrachinon handeln. Die tiefgrüne Farbe erscheint zumindest überraschend. Die Verhältnisse sind also nicht klar durchsichtig. Wir nahmen deshalb davon Abstand, das 2.7-Dimethylaminodihydroanthracen auf diese Weise zu synthetisieren und die Dehydrierung zu Anthracen zu versuchen. Die Methode von Jones und Mason regte uns aber an, ein noch stärker basisches Anthracenderivat zu synthetisieren, von dem wir erwarteten, dass es nich nur mit Halogenen, Tetranitromethan usw. tieffarbige und beständige salzartige Additionsprodukte geben müsse, sondern sogar schon mit Essigsäure. Die projektierte Substanz sollte das 2.7-Tetramethyldiamino-9-(4'-dimethylaminophenyl)-anthracen sein, dessen Synthese auf folgendem Wege geplant war:







Zunächst mussten wir das 3,3'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan in der oben skizzierten umständlichen Weise darstellen. Die erste Stufe war die Synthese des 3.3'-Dinitrodiphenylmethans. Wir folgten den Angaben von P.J. Montagne [46]. Danach wird m-Nitrobenzylakohol mit Nitrobenzol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure kondensiert, in dem man drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton und Essigsäure erhält man das Produkt in Form weisser Kriställchen vom Smp. 175°C in einer Ausbeute von rund 20 %.

Die Reduktion des Dinitrokörpers zum Diaminokörper ist erstmals von Schöpf [47] in 1884 und R. Scholl [48] 1918 mit Zinnchlorür und Salzsäure durchgeführt worden. Nach Schöpf besitzt das 3.3'-Diaminodiphenylmethan einen Schmelzpunkt von 53-54°C. Thorpe und Wildmann [49] haben die Vorschrift von Scholl nachgearbeitet, erhielten aber nur geringe Ausbeuten. Als Reduktionsmittel verwandten sie Eisenpulver und verdünnte Essigsäure. Beim Aufarbeiten erhielten sie ein viskoses Oel, das nicht kristallisierte. Sie bestimmten das Gehalt an 3.3'-Diaminodiphenylmethan durch Ueberführung in das gut kristallisierende Diacetylderivat und fanden so eine Ausbeute von 83 %. Für die Weiterverarbeitung benutzten sie direkt das Rohprodukt um die verlustreiche Umkristallisation zu vermeiden. Wir haben nach der Vorschrift von Thorpe und Wildmann gearbeitet und können die Angaben bestätigen.

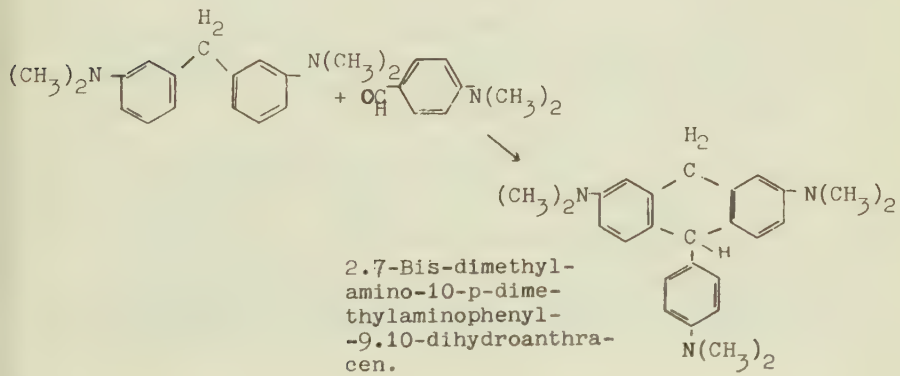
Das 3.3'-Diaminodiphenylmethan hatte R. Scholl [48] in das Tetramethylderivat übergeführt, in dem er das Amin durch Erhitzen mit Jodmethyl und acetonfreiem Methanol unter Druck quaternisierte und das Diamoniumsalz entweder durch Destillation mit Natronsalz in Wasserstoffstrom oder durch Erhitzen mit konz. Ammoniak im Einschmelzrohr während 20 Stunden auf 180-190°C in das tertiäre Amin umwandelte. Er erhielt es aber nur in Form eines braunen Oels. Wesentlich bessere Ausbeute als die Methylierung nach Scholl [48] ergab das bequemer durchführbare Verfahren von Jones und Mason. Danach wird feinverteiltes 3.3'-Diaminodiphenylmethan in wässriger Natronlauge suspendiert und so lange Dimethylsulfat zugetropft, bis völlige Lösung d.h. Bildung des quater-

nären Diammoniumsalzes erfolgt ist. Das Diammoniummethylsulfat wird dann durch Zugabe von festem Natriumjodid als Dijodid ausgefällt.

Wir haben die Quaternisierung nach den Angaben von R. Jones und Mason durchgeführt. Wie diese benutzten wir das Rohprodukt des 3.3'-Diaminodiphenylmethans. Um das Diammoniumdijodid in reiner Form zu erhalten erwies es sich allerdings als notwendig 6-7 mal aus Wasser umzukristallisieren. Das Diphenylmethan 3.3'-bis-trimethylammoniumdijodid bildet farblose Kristalle vom Smp. 226°C. Durch das verlustreiche Umkristalliesieren wurde die Ausbeute sehr herabgesetzt. Aus 5 g rohem Diamin erhielten wir rund 5 g reines Diammoniumsalz. Wir führten zwei derartige Ansätze durch, hatten also rund 10 g Diammoniumsalz zur Verfügung.

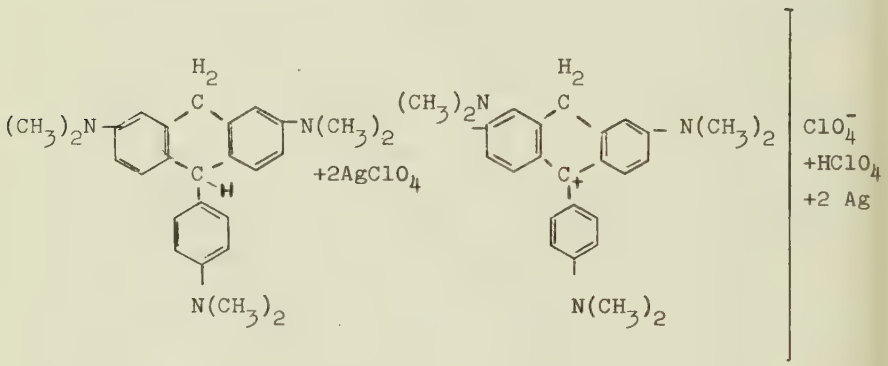
Die Entquaternisierung zum ditertiären Amin führten wir in einfacherer Weise durch als Scholl, nämlich durch 1 1/2-stündiges Erhitzen auf 240°C im Oelbad. Wir arbeiteten mit Ansätzen von je 2 g. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Tierkohle kurz erwärmt, die Lösung filtriert und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein zähes gelbgrünes Oel, das gelbgrün fluoreszierte. Die Farbe sowohl wie die Fluoreszenz muss durch eine Verunreinigung verursacht sein, denn reines 3.3'-bis-dimethylaminodiphenylmethan müsste farblos sein und nicht fluoreszieren. Da zu befürchten war, dass die Reinigung grosse Schwierigkeiten verursachen würde, haben wir das Rohprodukt sofort weiterverarbeitet. Es standen uns insgesamt 3 g zur Verfügung.

Aequivalente Mengen 3.3'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan und Dimethylaminobenzoldehyd (je 0,005 Mol) wurden mit 15 %-iger Salzsäure 2 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die rote Reaktionslösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei fiel ein hellgelber klebriger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen, im Vakuum über festem NaOH getrocknet und dann in Aether aufgelöst. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in heissem Aethanol aufgenommen und die Lösung zur Kristallisation stehengelassen. Nach vierzehntägigem Stehen hatten sich schliesslich hellgelbe Kriställchen abgeschieden. Diese wurden noch zweimal aus Aethanol umkristallisiert. Jetzt erfolgte die Kristallisation schon nach kurzen Stehen. Die Substanz bildete dann hellgelbe Kriställchen vom Smp. 139-140°C. Die Analysenwerte (C, H, N) stimmten ausgezeichnet auf die Summenformel $C_{26}H_{31}N_3$.
Die Konstitution war also in der erwarteten Weise vor sich gegangen:



2.7-Bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminophenyl--9.10-dihydroanthracen.

Wir erreichten eine Ausbeute von rund 45 %. Wir hofften nun durch vorsichtige Oxidation mit Silberperchlorat die Dehydrierung zu einem Salz des 2.7-bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminoanthracens durchführen zu können, entsprechend dem Formelbild:



Dieses Farbsalz wäre das Ueberchlorsäureadditionsprodukt an das Anthracenderivat. Es würde sich vom Kristallviolett ableiten durch Ringschluss mit $-CH_2-$ in o-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom. Dementsprechend müsste das Maximum bei etwas längeren Wellen liegen als beim Kristallviolett, dessen Maximum sich bei 590 nm befindet.

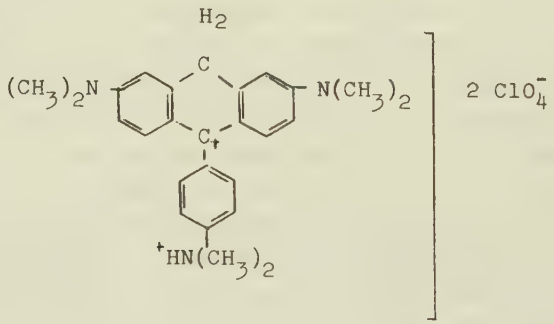
Wir lösten 0,001 Mol unseres Dihydroanthracenderivates in Aceton auf und gaben 0,002 Mol Silberperchlorat in Form einer 0,1 normalen acetonischen Lösung zu. Das Reaktionsgemisch wurde sofort tiefgrün und es schied sich metallisches Silber aus. Nach einigem Stehen wurde das Silber

abfiltriert und das Farbsalz mit abs. Aether niedergeschlagen. Es fiel zuerst in Form einer halbfesten Masse aus. Nach gründlichem Auswaschen mit Aether wurde in heissem Aethanol aufgenommen. Beim Abkühlen fiel das Farbsalz wieder ölig aus, wurde aber beim gründlichen Durchkneten mit abs. Aether schliesslich pulverförmig. Nach zweimaliger Wiederholung der Operation lag schliesslich ein tiefgrünes Pulver vor, das bei 330°C noch nicht geschmolzen war. In Aethanol, Aceton, Chloroform und Pyridin löste es sich mit tiefgrüner Farbe, in konz. H_2SO_4 rotbraun.

Für das Farbsalz der oben angegebenen Konstitution errechnet sich die Summenformel: $C_{26}\ H_{30}\ Cl\ N_3\ O_4$. Dieser Formel würden entsprechen: C 64,5 % H 6,2 % Cl 7,3 % N 8,7 %.
Gefunden wurden: C 53,2 % H 5,6 % Cl 11 % N 6,6 %.
Der viel zu niedere C-Wert und der viel zu hohe Cl-Wert legen den Verdacht nahe, dass ein Diperchlorat vorliegen könne, was zunächst umso plausibler erscheint, als bei der Bildung des Farbsalzes ein Mol Ueberschlorsäure frei wird.
Für das Diperchlorat der Summenformel $C_{26}\ H_{31}\ Cl_2\ N_3\ O_8$ würden sich berechnen: C 53,4 % H 5,3 % Cl 12,2 % N 7,2 %.
Der Kohlenstoff und der Wasserstoffwert stimmen innerhalb der Fehlergrenze, der Stickstoffwert und der Chlorwert sind etwas zu niedrig. Man dürfte annehmen, dass ein Gemisch von viel Diperchlorat mit wenig Monoperchlorat vorliegt, wenn nicht der Befund der spektralen Untersuchung so überraschend wäre.

Wir haben zunächst die Lösung in Alkohol ausgemessen und dabei im sichtbaren Gebiet eine gutausgeprägte Absorptions-

bande mit λ max 611 nm festgestellt. Dieser Wert wäre für das Monoperchlorat durchaus plausibel. Es könnte in der alkoholischen Lösung Abspaltung der überschüssigen Ueberchlorsäure stattgefunden haben. Für diese Annahme sprach zunächst auch das Spektrum der Lösung in Eisessig bei Zusatz von Natriumacetat. Hier lag das Maximum bei 617 nm. Wurde der Eisessiglösung kein Natriumacetat sondern Natriumperchlorat zugefügt, so trat ein sehr scharfes Maximum bei 650 nm auf. Dieses wäre verständlich für ein Diperchlorat der folgenden Konstitution:



Ein solches Farbsalz müsste bei etwas längeren Wellen absorbieren als Malachitgrün, also ein Maximum im Gebiet über 620 nm aufweisen.

Als wir aber auch das nahe Ultrarot untersuchten, erlebten wir eine Ueberraschung: bei 850 nm befindet sich ein gutausgeprägtes Maximum dem ein schwächeres bei rund 818 nm vorgelagert ist. Wird der Eisessiglösung Natriumacetat zugegeben, so verschiebt sich das Hauptmaximum im Sichtbaren

nach 617 nm zurück (vgl. oben). Die sichtbare Hauptbande senkt sich nach längeren Wellenlängen zunächst steil ab, von etwa 670 nm ab wird der Abstieg schleppend. Bei etwa 820 nm deutet sich ein flaches Maximum an. Die Maxima im Ultrarot sind mit den oben für das Mono- und Diperchlorat angegebenen Konstitutionsformeln unvereinbar. Hypothesen über die Ursache der Maxima im Ultrarot näher zu diskutieren hat vorläufig wenig Wert. Man kann an die Bildung eines Radikalsalzes denken oder an die Bildung eines Dicarbeniumsalzes, in welchem sowohl das 9- wie das 10-ständige C-Atom dem Carbeniumzustand mehr oder weniger nahe kommt. In beiden Fällen wäre nach den bisherigen Erfahrungen sehr langwellige Absorption zu erwarten. Da die Maxima im Ultrarot zwar deutlich, aber wesentlich schwächer ausgebildet sind als die Hauptmaxima im sichtbaren bei 611 nm (617 nm) bzw. 650 nm, erscheint es am plausibelsten anzunehmen, dass in der alkoholischen Lösung und in der natriumacetathaltigen Eisessiglösung in der Hauptsache das erwartete Monoperchlorat und in der natriumperchlorathaltigen Eisessiglösung in der Hauptsache das Diperchlorat vorliegt neben geringeren Mengen im infraroten absorbierenden Farbsalzen.

Zur Abklärung dieser Frage wäre es notwendig, das Produkt in grösseren Mengen darzustellen. Dies würde aber bei dem umständlichen Syntheseweg viel Zeit erfordern. Aus wirtschaftlichen und zeitlichen Gründen sah ich mich leider gezwungen, die Untersuchung an diesem Punkt abzubrechen. Da der Befund der Absorptionsverhältnisse im Sichtbaren für die Bildung der erwarteten Farbsalze spricht, erscheint es wünschenswert, dass die Untersuchung möglichst bald von anderer Seite fortgeführt wird. Wenn nämlich die Perchlo-

rate des 2.7-bis-dimethylamino-10-dimethylaminpphenyl-anthracens so beständig sind, darf erwartet werden, dass auch das Bromo-bromid, das Jodo-jodid und andere mehr, also die Vorstufen bei der Substitutionsreaktion, sich werden fassen lassen.

Praktischer Teil

α.α-Di-(4-äthoxy-naphtyl)β-bromäthan

(Al-Attar und R. Wizinger, Helv. 46, 143 (1963))

Zu einem Gemisch von 34,4 g α-Naphtoläthyläther, 19,7 g Bromacetal und 50 ml Eisessig und 40 ml konz. Schwefelsäure innerhalb 15 Minuten geben. Noch eine halbe Stunde bei 30-35° weiterrühren, dann auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Mit Eiswasser ausfällen, Kondensationsprodukt scheidet sich als zähe grüne Masse aus. Ueberstehende Flüssigkeit abgiessen. Gründlich mit Wasser und verd. Kaliumcarbonatlösung durchkneten, dann mit Aether verreiben, bis Produkt in weisses Pulver umgewandelt ist. Ausbeute über 90 %.

Aus Aceton farblose Kriställchen vom Smp. 132-133° (unter Farbänderung nach Gelbgrün).

$C_{26}\ H_{25}\ Br\ O_2$ (449,4)

α.α-Di-(4-äethoxy-naphtyl)-äthylen

18 g α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-β-bromäthan in 100 ml Pyridin in der Wärme lösen, sofort Lösung von 17 g K OH in 60 ml Aethanol zugeben und unter gutem Rühren eine Stunde unter Rückfluss erhitzen. Dann bis auf etwa 60 ml eindampfen, mit Wasser ausfällen. Oeliges Rohprodukt in Aether aufnehmen, mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen, grössten Teil des Aethers abdampfen, wenig Alkohol zugeben, in Eis stellen: Aethylen kristallisiert aus (noch bräunlich gefärbt). Ausbeute über 80 %.

Aus Aethanol farblose Nadeln vom Smp. 95-96°.

C_{26} H_{24} O_2 (368,5).

Nitrierung des α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-äthylens

Zu einer Lösung von 5,52 g (0,015 Mol) α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-äthylen und 2,5 g Pyridin in 180 ml Aceton wurde unter Eiskühlung 2,94 g Tetranitromethan in 6 ml Aceton zugetropft. Dann wurden zu dem Gemisch 15 ml 1N alkoholische Natronlauge zugegeben und 2 Stunden stehengelassen. Die Lösung wurde anschliessend auf 1/3 ihres Gesamtvolumens eingeengt und zwei Tage lang im Kühlschrank aufbewahrt.

Es schieden orangenrote Kristalle ab, welche abfiltriert wurden.

Die Lösung wurde weiter eingeengt und wieder einen Tag im Kühlschrank stehengelassen.

Es schied sich wieder eine kleine Menge der Substanz Kristallin aus. Beide Anteile wurden vereinigt und aus Aethanol dreimal umkristallisiert.

Orangenrote Kristalle vom Smp. 140°C.

Die Substanz ist gut löslich in: Benzol, Aceton, Chloroform, Pyridin,
mässig in: Aethanol, Methanol,
sehr wenig in: Aether

Mit konz. H_2SO_4 rot-orange Halochromie. Ausbeute: 62 % d. Th. max (in Aethanol): 384 nm.

$C_{26}H_{23}NO_4$ (413,5)

Ber.	C	75,5 %	H	5,6 %	N 3,3 %
Gef.	C	75,4 %	H	5,7 %	N 3,3 %

Oxydation des α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylens

3,7 g (0,01 Mol) α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylen wurden in 200 ml Eisessig gelöst und unter starkem Rühren 5 g CrO_3 in 50 ml Eisessig langsam zugetropft. Es wurde noch eine Stunde weitergerührt und danach zwei Stunden stehengelassen. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen. Dabei fiel ein tiefbrauner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und über festem Na OH im Exsiccator getrocknet. Es wurde dreimal aus Aethanol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Smp. 158-159°C. Ausbeute: 42 % d. Th. Mit konz. H_2SO_4 rote Halochromie.

Die Substanz ist identisch mit dem in Diss. von K. Riemer (Bonn 1938) beschriebenen 4.4'-Diäthoxydinaphtylheton.

Reduktion des α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylens

2,06 g (0,005 Mol) α.α-Di-(4-aethoxy-naphtyl)-β-nitro-äthylen in 40 ml Aceton wurden mit 4,4 g Natriumhydrosulfit in 20 ml Wasser versetzt. Es wurde kräftig geschüttelt, bis eine homogene Lösung entstanden war. Das Reaktionsgemisch

erwärmte sich stark. Dabei wurde die ursprünglich orangefarbene Lösung hellgelb. Die Lösung wurde abgekühlt und anschliessend das Reaktionsprodukt mit Eis ausgefällt. Es fiel ein feiner, gelbgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde viermal aus Aethanol umkristallisiert. Gelbgrünes Pulver - Smp. 125-126°C.

Die Substanz ist gut löslich in: Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin,
mässig in: Aethanol, Methanol, Eisessig.

Mit konz. H_2SO_4 grüne Halochromie. Ausbeute: 15 % d. Th.
λ_{max} (in Aethanol): 367 nm.

$C_{52}H_{47}$ (750,0)

Ber.	C	83,3 %	H	6,3 %	N 1,9 %
Gef.	C	83,0 %	H	6,4 %	N 2,0 %

α.α-Dithioanisyl-β-bromäthan

(Y. Al-Attar und R. Wizinger, Helv. 46, 143 (1963)

Zu einem Gemisch von 24,8 g Thioanisyl, 19,7 g Bromacetal und 50 ml Eisessig unter gutem Rühren eine auf 5°C abgekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 50 ml Eisessig innerhalb einer halben Stunde fliessen lassen.

Nach einer halben Stunde Stehen unter Eiskühlung Reaktionsgemisch in Eiswasser geben, durchrühren und absaugen. Erst gründlich mit Wasser, anschliessend mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung auswaschen und aus Aethanol umkristallisieren. Produkt für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute: 80 %.

α.α-Dithioanisyläthylen

Zu einer Lösung von 26 g Dithioanisylbromäthan in 30 ml Benzol und 50 ml Aethanol Lösung von 26 g K OH in 160 ml Aethanol geben und unter Rückfluss eine Stunde zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten absaugen, mehrfach mit Wasser auswaschen. Aus Aethanol farblose Blättchen vom Smp. 132-133°C. Ausbeute: 75 %.

Nitrierung des α.α-Dithioanisyläthylens

Zu einer Lösung von 1,36 g (0,005 Mol) α.α-Dithioanisyläthylen und 0,6 g Pyridin in 60 ml Aceton wurde unter Eiskühlung 1 g Tetranitromethan in 2 ccm Aceton zugetropft. Das Gemisch wurde einen Tag lang stehengelassen. Dann gibt man ca. 5 ml 1N alkoholische Natronlauge dazu. Anschliessend wurden Eisstückchen zugegeben. Dabei fiel ein halbfester Niederschlag aus. Es wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aethanol lagen hellgelbe Nadeln vom Smp. 119-120°C vor.

Die Substanz ist gut löslich in: Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin,
mässig in: Aether, Methanol, Aethanol mit gelber Farbe.

Mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie. Ausbeute: 0,9 g = 57 % d. Th. max (in Aethanol): 363 nm.

$C_{16}\ H_{15}\ NO_2\ S_2$ (317,4)

Ber.	C	60,5 %	H	4,8 %	N	4,4 %	S	20,2 %
Gef.	C	60,8 %	H	4,7 %	N	4,2 %	S	20,4 %

p-Dimethylaminoacetophenon

(R. Hoz, Institut für Farbenchemie der Universität Basel, Privatmitteilung)

68,0 g p-Aminoacetophenon und 168,0 g Natriumbicarbonat werden in einen 2 Liter-4-Hals-Kolben gegeben, der mit einem Rührwerk, Tropftrichter, Rückflusskühler und Thermometer versehen ist. Das Gemisch wird mit 400 ccm Wasser übergossen. Den Tropftrichter beschickt man mit 170 ccm Dimethylsulfat. Davon lässt man gleich auf einmal etwa 1/3 der Menge zum stark gerührten Aminoacetophenon-Natriumbicarbonat-Wasser-Gemisch zulaufen. Es wird eine halbe Stunde stark gerührt und darauf geachtet, dass die Temperatur nicht höher als 27°C steigt. Die anfänglich vorhandene Aufschlämmung geht langsam über in ein gelbes Oel. Nach der angegebenen Zeit von einer halben Stunde gibt man tropfenweise weiteres Dimethylsulfat zu, so dass nach 1 - 2 Stunden die ganze Menge zugefügt ist. Man rührt dann noch ca. 4 Stunden bei Zimmertemperatur weiter. Zur Beendigung der Methylierung und Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfates wird nun im Wasserbad rasch auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch lässt man abkühlen und über Nacht stehen. Der Kolbeninhalt, bestehend aus einem weissen kristallinen Niederschlag wird im Scheidetrichter 4 mal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge trocknet man über Natriumsulfat. Dann destilliert man das Chloroform zuletzt am Vakuum ab. Zum gelben öligen Rückstand giesst man noch heiss 150 ccm Eisessig und verdünnt die noch warme Lösung vorsichtig mit Wasser bis sich Kristalle bilden, lässt kurze Zeit stehen und fügt unter Umschütteln noch ca. 500 ccm Wasser zu. Der Niederschlag

wird auf der Nutsche abgesogen, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt aus Petroläther. Weisse lange Nadeln - Smp. 105°C. Ausbeute: 45 % d. Th.

C_{10} H_{13} ON (163,1)

Darstellung von Hexamethyl-triamino-1.3.5.-triphenylbenzol aus p-Dimethylaminoacetophenon

(Diss. Demirok, Basel, 1952)

3 g p-Dimethylamino-acetophenon, 3 g Anilin und 0,3 g Anilinchlorhydrat werden bei 170-180°C 1 1/2 Stunden unter Durchleiten von trockenem CO_2 erhitzt. Das nicht umgesetzte Anilin wird bei 180-190°C unter Einleitung von CO_2 abdestilliert. Als Rückstand erhält man eine schwarze Masse, die in 2N H Cl gelöst wird. Die abfiltrierte, rotbraune Lösung wird mit 2N NaOH schwach alkalisch gemacht. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein ziegelroter, harziger Niederschlag ab, welcher abgenutscht und getrocknet wird.

Es wird mehrmals aus Pyridin und Alkohol umkristallisiert. Blassgelbe, glänzende Blättchen, Smp. 224-226°C (nach Demirok 218-221°C). Ausbeute: 9,5 % d. Th.

Darstellung von 1.3.5.-Hexamethyl-triamino-(4)-nitro-triphenylbenzol

Zu der eisgekühlten Lösung von 2,17 g (0,005 Mol) Hexamethyl-triamino-1.3.5.-triphenylbenzol in 3 ccm Pyridin und 40 ccm Aceton wurde langsam unter kräftigem Rühren ein Gemisch von

0,9 g Tetranitromethan und 10 ccm Aceton zugetropft. Die anfänglich hellgelbe Lösung wurde nach einiger Zeit orangengelb. Es wurde noch eine Stunde weitergerührt. Dann wurde die Lösung etwa auf das halbe Volumen eingeengt und Eis und Aethanol zugegeben. Es fiel ein orangengelber halbfester Niederschlag aus, welcher abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Es wurde 6 mal aus Pyridin + Wasser und dann einmal aus Ligroin umkristallisiert. Orangengelbes Pulver - Smp. 185°C.

Die Substanz ist leicht löslich in: Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin,
mässig in: Ligroin,
sehr wenig in: Aethanol, Methanol
Mit konz. Schwefelsäure grüne Halochromie. Ausbeute: 18 % d. Th. min 378 nm, max 444 nm (in Aethanol)

C_{30} H_{32} N_4O_2 (480,6)

Ber.	C	75,0 %	H	6,7 %	N 11,7 %
Gef.	C	75,3 %	H	6,8 %	N 12,0 %

2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-nitrobenzol

(J. Dötzer, Diss. Basel, 1962)

In einem Dreihalskolben, der mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, befinden sich 3,0 g 2.6-Dephenyl-4-dimethylamino-phenyl-pyryliumperchlorat suspendiert in 20 ccm abs.tert. Butanol. Bei Zimmertemperatur lässt man eine warme Lösung von Nitromethankalium zufliessen,

welche man sich kurz zuvor wie folgt herstellt: In 20 ccm abs.tert. Butanol trägt man 0,45 g Kalium in Form von Schnitzel ein. Sobald das Kalium vollständig in Lösung gegangen ist, fügt man vorsichtig (Schutzbrille!) unter Umschütteln 7,0 g Nitromethan hinzu. Es fällt momentan ein weisser Niederschlag aus, welcher auf keinen Fall trocken werden darf. Die so erhaltene Suspension von Nitromethankalium lässt man unter kräftigem Rühren langsam zur obenbeschriebenen Suspension des Pyryliumsalzes zufliessen. Nach dem Zufliessenlassen tritt eine Farbänderung nach grün ein. Man fügt dann noch eine Lösung von 0,45 g Kalium in 20 ccm abs.tert. Butanol zu. Es erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Das ganze Gemenge kocht man nun 45 Min. unter Rückfluss (am Ende der Reaktion Farbwechsel nach braun) und saugt heiss vom ausgeschiedenen Niederschlag (Kaliumchlorat) ab. Das braune Filtrat versetzt man mit 10 ccm Wasser. Nach dem Erkalten scheidet sich die Nitroverbindung in Form eines gelben Pulvers ab. Die Umkristallisation erfolgt aus viel Methanol. Gelbe Nädelchen. Smp. 163°C.

Die Substanz hat die Eigenschaft am Sonnenlicht ihre Farbe nach rotbraun zu verändern. Ausbeute: 38 % d. Th.

$C_{26}\ H_{22}\ O_2\ N_2$ (394,5)

2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-nitrobenzol

(J. Dötzer, Diss. Basel, 1962)

a) 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumdiperchlorat. 0,5 g Benzaldehyd und 1,6 g p-Dimethylaminoacetophenon werden in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad 1 Stunde erwärmt. Das Gemisch wird in 75 ccm Aethanol

aufgenommen und mit 1 ccm 70 %iger Ueberchlorsäure versetzt. Es erfolgt momentaner Farbwechsel nach tiefblau. Durch Zugabe von Wasser fällt man das Säureadditionsprodukt aus, welches abgesaugt und im Vakuum längere Zeit getrocknet wird. Blaues mikrokristallines Pulver. Smp. 320°C

b) 2.6-Dimethylaminophenyl-4-phenyl-nitrobenzol.
In einem Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter, befinden sich 3,0 g 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenylpyryliumdiperchlorat, suspendiert in 20 ccm abs.tert. Butanol. Bei Zimmertemperatur lässt man eine warme Lösung von Nitromethankalium zutropfen, welche man sich kurz zuvor wie folgt bereitet: In 20 ccm abs.tert. Butanol trägt man 0,55 g Kalium in Form von Schnitzeln ein. Sobald das Kalium vollständig in Lösung gegangen ist, fügt man vorsichtig (Schutzbrille) unter Umschütteln 9,0 g Nitromethan hinzu. Es fällt momentan ein weisser Niederschlag aus, welcher auf keinen Fall trocken werden darf. Die so erhaltene Suspension von Nitromethankalium lässt man unter kräftigem Rühren langsam zur obenbeschriebenen Suspension des Pyryliumsalzes zufliessen. Es erfolgt dabei ein Farbwechsel von anfangs blau nach dunkelrot. Man fügt dann noch eine Lösung von 0,55 g Kalium in 20 ccm abs.tert. Butanol zu und kocht 60 Min. unter Rückfluss. Die Farbe wechselt dabei über gelbbraun nach braun. Man saugt heiss ab und lässt das braune Filtrat über Nacht stehen. Der entstandene braune Niederschlag wird abgenutscht, mit Aethanol gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Gelbe Blättchen. Smp. 204°C. Ausbeute: 23 % d. Th.

$C_{28}\ H_{27}\ O_2\ N_3$ (437,5)

Nitrierung des 2.4.6-Tris-p-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorats

In einem Dreihalskolben, der mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, erhitzten wir 3 g Pyryliumsalz in 30 ccm tert. Buthanol unter Rückfluss. Das Pyryliumsalz löste sich nur sehr wenig. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Andererseits wurden in 20 ccm abs. tert. Buthanol 0,45 g Kalium in Form von Schnitzel eingetragen. Sobald das Kalium vollständig in Lösung gegangen war, fügten wir vorsichtig unter Umschütteln 7 g Nitromethan hinzu. Es fiel momentan ein weisser Niederschlag aus. Nach Erwärmung des Reaktionsgemisches trat ein Farbumschlag über rot nach gelb und schliesslich nach braun ein. Es wurde noch 1 1/2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde abgekühlt und abgenutscht. Dann wurde das Filtrat mit Wasser ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag war braungelb, schlammartig.

Die Ausbeute an Rohprodukt war sehr gering (70 mg). Versuche zur Reinigung durch Umkristallisieren misslangen. Der Versuch wurde in Anlehnung an die Darstellung von 2.6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-1-nitrobenzol aus dem Diperchlorat des entsprechenden Pyriliumsalzes (Diss. Dötzer) mit dem Di- und Triperchlorat wiederholt, aber ebenfalls mit negativem Erfolg.

Darstellung von 2.7-Dimethoxyanthracen

(J. Hall und A.G. Perkin, J. of chem. Soc. 1923, 2031)

In eine kochende Lösung von 2.7-Dioxyanthrachinon (5 g) in 50 cc Alkohol und 100 cc Wasser, welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, wird Al-Amalgam (I) eingetragen und daraufhin 40 cc konz. Ammoniak während 10 Minuten zugegeben. Aus der rot gefärbten klaren Lösung beginnt die Abscheidung eines Niederschlages. Nach 10-minütigem Erhitzen unter Schütteln, wird die Lösung warm vom unverbrachten Amalgam filtriert und in 200 cc verd. HCl gegossen. Der dabei entstehende grünlich-braune Niederschlag wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Substanz wiegt 4,5 g.

Acetylierung

Das Produkt wird mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und mit einigen Tropfen Pyridin in der Wärme gelöst und erkalten gelassen. Die Mischung wird mit Alkohol verdünnt, der entstandene Niederschlag abfiltriert. Aus Essigsäure umkristallisiert erhält man farblose Blättchen. Fp. 282°C.

Abspaltung der Acetylgruppe und gleichzeitig Methylierung des 2.7-Dioxyanthracens

1 g 2.7-Diacetoxyanthracen wird durch Erwärmen in 40 cc Methylalkohol gelöst und unter Zugabe von 4 cc konz. Schwefelsäure 2 Stunden erhitzt. Nachher wird die Mischung mit warmem Wasser versetzt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht, mit verd. NaOH gewaschen. Ausbeute 0,7 g.

Es wird aus Eisessig umkristallisiert: farblose Blättchen vom Fp. 216,5-219°C.

Darstellung von Al-Hg

(Brit. Assoc. Report 1889, 500, 1895, 67, 826)

1 g Al-Folien in Form von reiner Band wird mit 75 cc Wasser bedeckt und mit einer Lösung von 1,5 g $HgCl_2$ versetzt. 1-2 Minuten wird das Gemisch gut geschüttelt und filtriert. Das entstandene Amalgam wird gut mit Wasser, Alkohol und mit Aether gewaschen und in den Reaktionskolben eingetragen.

Die Substanz ist in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Dioxan, Alkohol, Eisessig wenig löslich, in Wasser, Aether, Aceton unlöslich. Die Lösungen der Substanz in Alkohol und Eisessig fluoreszieren violett. In konz. Schwefelsäure löst sie sich gelb mit stark grüner Fluoreszenz. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein farbloser Niederschlag. Bromdämpfe erzeugen violette bis dunkelgrüne Färbung, die mehrere Stunden bestehen bleibt. Wenn man auf die H_2SO_4-Lösung Bromdämpfe einwirken lässt, so beobachtet man eine schöne violettrote Färbung, dienach einigen Tagen dunkelgrün wird.

Darstellung von 2.7-Dimethoxy-9-Bromanthracen

(N. Demirok, Diss. Basel 1952)

0,793 (1/300 Mol) 2.7-Dimethoxy-anthracen werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in 50 cc Benzol gelöst. Darauf werden 0,533 g (1/300 Mol) Brom in 50 cc Ben-

zol gegeben und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt ein kristalliner gelber Rückstand zurück. Er wird in warmem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert 2.7-Dimethoxy-9-brom aus. Blassgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 144-145°C.

Zur Analyse wurde die Substanz noch viermal aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 70-80° getrocknet. Die Lösungen in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol zeigen grüne Fluoreszenz. Toluol- und Pyridinlösungen sind farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Lösung- und violettroter Ablauffarbe.

$C_{16}\ H_{13}\ O_2Br$

Darstellung von 2.7-Dimethoxy-9.10-di-bromanthracen

(N. Demirok, Diss. Basel 1952)

0,714 g 2.7-Dimethoxy-anthracen werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in 50 cc Benzol gelöst. Darauf werden 0,9 g Brom in 50 cc Benzol zugesetzt und auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die HBr-Entwicklung aufgehört hat (ca. 2 1/2 Stunden). Nach dem Abdestillieren des Benzols erhielt man einen kristallinen Rückstand, welcher aus zweierlei Kristallen besteht, was mit blossem Auge leicht erkennbar ist.

Sie unterscheiden sich durch ihre Farbe und Kristallform. Die einen bilden gelbe feine Nadeln, die anderen intensiv

grünlichgelbe, dicke Nadeln. Die Trennung gelingt durch die Behandlung mit Pyridin, wobei sich in der Kälte nur die in feinen Nadeln kristallisierende gelbe Form löst, während die andere ungelöst bleibt. Aus der abfiltrierten Pyridinlösung wird die gelbe Verbindung mit Alkohol ausgefällt.

Die Substanz wird in Pyridin gelöst und kristallisiert aus Alkohol aus: gelbe Nadeln vom Smp. 194-195°C. Die in kaltem Pyridin ungelöst gebliebene Verbindung wird aus heissem Pyridin umkristallisiert: Grünlich gelbe Nadeln vom Smp. 244-246°C (unt. Zers.).

Die erste Verbindung ist unlöslich in Wasser, Eisessig und kaltem Alkohol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit grüner Fluoreszenz, leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton und Benzol. In Chloroform grüne Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv roter Farbe, die sich in der Wärme nach dunkel violettrot vertieft.

$C_{16}\ H_{12}\ O_2\ Br_2$

Die zweite Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Pyridin, Eisessig und Aceton. Löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Pyridin, Eisessig, Aceton und Nitrobenzol. Konz. Schwefelsäure zeigt rotorange Färbung mit rosaroter Ablauffarbe

$C_{16}\ H_{11}\ O_2\ Br_3$

Einwirkung von Tetranitromethan auf 2.7-Dimethoxyanthracen

(N. Demirok, Diss. Basel 1952)

1,2 g (1/200 Mol) 2.7-Dimethoxyanthracen werden in 75 cc Aceton durch Erwärmen gelöst und die Lösung rasch abgekühlt. Die so entstandene Suspension wird mit 1 cc Pyridin, 1 g Tetranitromethan in 25 cc Aceton versetzt, wobei das Reaktionsgemisch eine orange Farbe annimmt, die nach längerem Stehen intensiver wird. Nach 4-tägigem Stehen in einem verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur, ist aus der Suspension eine klare orangerote Lösung entstanden, an der kein Geruch von Tetranitromethan mehr festzustellen ist. Am folgenden Tag kristallisieren aus der klaren orangeroten Lösung gelbe Nadeln aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man die Lösung noch einige Tage (ca. 3 Tage) stehen. Der abgenutschte Niederschlag wird mit Aether gewaschen und getrocknet: Orangegelbe Nadeln vom Smp. 216-217°C.

Das das Ausgangsprodukt den gleichen Schmelzpunkt aufweist, wurde zur Prüfung eine Mischschmelzpunktsprobe ausgeführt. Smp. der Mischprobe: 188-190°C. Diese Depression des Schmelzpunktes zeigt deutlich, dass die Produkte nicht identisch sind. Dagegen verläuft die Mischschmelzpunktsprobe mit dem schon bekannten 2.7-Dimethoxy-anthrachinon positiv.

$C_{16}\ H_{12}\ O_4$

Darstellung des 2.7-Diamino-anthracens durch Reduktion von 2.7-Diamino-anthrachinon

(N. Demirok, Diss. Basel 1952)

2,38 g (1/100 Mol) 2.7-Diamino-anthrachinon werden mit 17 g NaOH, 35 cc Wasser und 4,76 g Zn-Staub 15 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die zuerst intensiv rote Lösung, bzw. Suspension geht während der Reaktion allmählich in gelborange über.

Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung abgenutscht und das aus 2.7-Diamino-anthracen und nicht verbrauchten Zn-Staub bestehende Gemisch so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Nun wird das Gemisch zur Isolierung des neuen Amins mit Alkohol gekocht, durch Filtration vom Zn-Staub getrennt und die alkoholische Lösung bis auf ein kleines Volumen eingeengt.

Die Substanz ist in Wasser, Methanol, Aether unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig wenig löslich, dagegen sehr leicht löslich in Dioxan und Aceton. Die Lösung in Eisessig fluoresziert grün, in Methanol blau.

Die Substanz ist luftempfindlich und zersetzt sich unter Bräunung. Die Lösung in Aceton ist dagegen für längere Zeit haltbar. Wenn man auf das durch Verdunsten der Acetonlösung erhaltene Amin Bromdämpfe einwirken lässt, so beobachtet man eine grüne Färbung, die kurze Zeit (1-2 Minuten) andauert. Beim Einwirken von Bromdämpfen auf die Acetonlösung tritt blaugrüne Färbung auf, die nach kurzer Zeit wieder

verschwindet. Man erhält eine längere andauerende Färbung, wenn man die durch Verdunsten von Acetonlösung zurück gebliebene Substanz in Eisessig löst und darauf Bromdämpfe einwirken lässt. Die Färbung bleibt ca. 1/2 Stunde bestehen. max ca. 630 nm.

C_{14} H_{12} N_2

2.7-Dichloranthrachinon

(R. Jones und R.F. Mason, J. chem. Soc. 1934, 1815)

Zu einer Lösung von 20 g 2.7-anthrachinondisulfonsaurem Natrium in 200 ccm Wasser wurden 20 g $KClO_3$ gegeben und das Ganze unter Rückfluss auf dem Oelbad auf 95°C erhitzt (Kontaktthermometer). Dann wurden langsam 25 ccm Salzsäure zugetropft. Nach einer halben Stunde wurde eine Aufschlämmung von 5 g Kaliumchlorat in 40 ccm Wasser zugefügt und weitere 8 ccm konz. Salzsäure zufliessen gelassen. Die Temperatur wurde 24 Stunden bei 95°C konstant gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich ein Gemisch von 2-chlor-7-anthrachinonsulfonsaurem Kalium und 2.7-Dichloranthrachinon abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und dann in der Siedehitze mit Tetrachlorkohlenstoff das 2.7-Dichloranthrachinon extrahiert. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde zur Trockne gedampft und das rohe Dichloranthrachinon durch Umkristallisieren aus Anisol gereinigt. Das reine Produkt bildet zitronengelbe Nädelchen vom Smp. 231-232°C. Die Ausbeute betrug etwa 30 % der Theorie.

2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon

(R. Jones und R.F. Mason, J. chem. Soc. 1934, 1815)

5 g 2.7-Dichloranthrachinon, 16 ml 50 %-iges wässriges Dimethylamin, 20 ml Amylalkohol und 0,2 g Kupferpulver wurden in einem Autoklav während 8 Stunden auf 220°C erhitzt. Das Produkt bestand aus einer Suspension von tief rubinroten Blättchen in einer tief rotbraunen amylalkoholischen Lösung und einer schwach grünen wässrigen Phase. Der feste Körper wurde abfiltriert und durch 4-fache Umkristallisation aus Amylalkohol gereinigt. Rubinrote Kristalle vom Smp. 326°C. (Unkorrigiert: Lit. 317°C) Ausbeute: 2,2 g.

3.3'-Dinitrophenylmethan

(P.J. Montagne, B. 48, 1035 (1915)

Eine Mischung von 10 g m-nitrobenzylalkohol, 20 ccm Nitrobenzol und 200 ccm Schwefelsäure wurde während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wonach sie auf Eis gegossen wurde. Am nächsten Tag wurde an der Saugpumpe filtriert, wobei auch das Nitrobenzol durch den Filter ging, dann mit H_2O abgewaschen, darauf mit ein wenig Aceton und schliesslich solange mit Alkohol bis dieser farblos durch den Filter ging. Dann wurde das Rohprodukt mit Wasser aufgekocht, filtriert, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet, zuerst aus Aceton umkristallisiert und dann aus Essigsäure. Smp. 175°C. Ausbeute: 20 % der Theorie.

$C_{13}\ H_{10}\ N_2\ O_4$

3.3'-Diaminodiphenylmethan

(Thorpe und Wildmann, J. Amer. chem. Soc. 37, 372 (1915)

14 g 3.3'-Dinitrodiphenylmethan wurden in einer Porzellanschale mit 30 g Eisenpulver und 50 ccm Wasser gemischt. Dazu wurden 2 ccm Eisessig zugegeben. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad unter dauerndem Rühren 4 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit war der grösste Teil des Wasser verdampft. Die Base wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung über festem KOH getrocknet, und der Aether abdestilliert. Als Reaktionsprodukt wurde ein viskoses Oel erhalten, das sofort mit Dimethylsulfat quaternisiert wurde.

3.3'-Bis-trimethylammoniumdijodid

(R. Jones und R.F. Mason, J. chem. Soc. 1934, 1192)

Zu einer Suspension von 3.3'-Diaminodiphenylmethan (5 g) in einer Lösung von NaOH (12,5 g) in Wasser (100 ml) wurden langsam 25 g Dimethylsulfat zugegeben. Dann wurde die Suspension bei Zimmertemperatur gerührt bis vollständige Lösung eingetreten war. Anschliessend wurde festes Natriumjodid zugegeben bis keine weitere Ausfällung von weissen Kristallinen Diammoniumdijodid auftrat. Nach 6-maligem Umkristallisieren aus Wasser lagen weisse Kristalle vom Smp. 228°C vor. Ausbeute: 5 g.

3.3'-Bis-dimethylamino-diphenylmenthan

2 g 3.3'-Bis-trimethylammonium-dijodid wurden im Oelbad (Polyäthylenglykol) auf 240°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Tierkohle kurz erwärmt, die Lösung filtriert und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein zähes gelbgrünes Oel, das gelbgrün fluoreszierte. Das Rohprodukt wurde sofort weiterverarbeitet.

2.7-Bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminophenyl-9.10-dihydroanthracen

1,23 g (0,005 Mol) 3,3'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan und 0,75 g (0,005 Mol) Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 25 ccm 15 %-iger Salzsäure bei 95° 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Kondensation war das Reaktionsgemisch rot. Die abgekühlte Lösung wurde dann mit 10 %-iger Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei fiel ein hellgelber, klebriger,grüner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Exsikkator (über NaOH) getrocknet. Das getrocknete immer noch zäh-ölige Rohprodukt wurde dann in Aether aufgenommen und nach Zugabe von Tierkohle unter Rückfluss erhitzt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde eingedampft und der Rückstand in heissem Aethanol aufgenommen. Nach vierzehntägigem Stehen hatten sich hellgelbe Kriställchen abgeschieden. Diese wurden noch zweimal aus

Aethanol umkristallisiert. Dabei schieden sich die Kristalle schon nach kurzem Stehen aus der Mutterlauge aus.

Hellgelbe Kriställchen Smp. 139-140°C. Die Substanz ist gut löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin, mässig in Aethanol und Methanol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blassgelb. Ausbeute: 35 % der Theorie.
in Aethanol: min. 233, 263 nm, max. 305 nm.

$C_{26}\ H_{31}\ N_3$ (385,5)

Ber.	C	81,0 %	H	8,1 %	N 10,9 %
Gef.	C	80,9 %	H	8,0 %	N 11,0 %

Perchlorat aus 2.7-Bis-(dimethylamino-10-p-dimethylamino-phenyl)-9.10-dihydroanthracen

0,21 g (0,001 Mol) 2.7-dimethylamino-10-p-dimethylamino-phenyl-9.10-dihydroanthracen wurden in 20 ml Aceton gelöst und unter Rühren 11,3 ml 0,1 N acetonischer Silberperchloratlösung (2 x 0,001 Mol) dazugegeben. Die Lösung wurde sofort tiefgrün und es schied sich metallisches Silber ab. Das ausgefallene Silber wurde durch Filtration abgetrennt. Zum Filtrat wurde abs. Aether zugegeben. Dabei fiel ein halbfester tiefgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, gründlich mit abs. Aether ausgewaschen und dann in heissem Aethanol gelöst. Beim Abkühlen fiel das Perchlorat zunächst ölig aus. Es wurde mit abs. Aether gewaschen unter dauerndem Reiben mit einem Glasstab. Dabei wurde es nach einiger

Zeit pulverförmig. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Tiefgrünes Pulver. Beo 350°C noch nicht geschmolzen.

Die Substanz ist gut löslich in Aceton, Pyridin, mässig in Aethanol, Methanol, Chloroform. Mit konz. Schwefelsäure rotbraune Lösung. Ausbeute: 0,15 g.

in Eisessig + $NaClO_4$ max 650nm

in Eisessig + $NaOCOCH_3$ max 617 nm

$C_{26}\ H_{31}\ Cl_2\ N_3\ O_8$

Ber.	C	53,4 %	H	5,3 %	Cl	12,12 %	N	7,2 %
Gef.	C	53,2 %	H	5,6 %	Cl	11,0 %	N	6,6 %

(Deutungsversuche siehe theoretischer Teil)

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Auffindung eines Benzoderivates, welches mit hinreichend basizitätsverstärkenden und bathochrom wirkenden Gruppen versehen sein sollte, dass die bei der elektrophilen Substitution sich bildenden salzartigen Vorprodukte sich fassen lassen könnten.

Dass die elektrophile Substitution über ionoide Additionsprodukte verläuft, ist erstmals an Modellversuchen mit auxochromhaltigen Diaryläthylenen nachgewiesen worden. Einleitend wird ein Ueberblick über die diesbezüglichen Arbeiten gegeben, wobei die Nitrierung der α.α-Diaryläthylene und die Reduktion der α.α-Diaryl-β-nitro-äthylene etwas eingehender besprochen wird.

Zur Abrundung des Gebietes wird die Nitrierung des α.α-Bis-(4-methylmercaptophenyl)-äthylens und des α.α-Bis-(4-äthoxynaphtyl)-äthylens mit Tetranitromethan untersucht. Die Nitrierung erfolgt auch hier in β-Stellung. Bei der Reduktion von α.α-Bis-(4-äthoxynaphtyl)-β-nitroäthylen mit Natriumdithionit wird das Kondensationsprodukt von α.α-Bis-(4-äthoxynaphtyl)-β-amino-äthylen mit Bis-(4-äthoxynaphtyl)-acetaldehyd gefasst.

Das nächste Kapitel handelt von Versuchen zu den Substitutionsreaktionen der auxochromhaltigen 1.3.5-triphenylbenzole. Es wird eingehend dargelegt, dass bei einfachen Benzolderivaten die salzartigen Vorstufen bei den Substitutionsreak-

tionen nur kurzwellig, zum Teil nur in UV, absorbieren können, sodass sie sich auch deshalb und nicht nur wegen ihrer Kurzlebigkeit der Beobachtung entziehen. Demgegenüber zeigen auxochromhaltige Derivate des 1.3.5-Triphenylbenzols, das Trianisyl-, das Tris-p-aminophenyl- und das Tris-p-dimethylaminophenyl-benzol, mit Brom intensive Farbreaktionen infolge Verlängerung des Resonanzsystems. Diese farbigen Vorstufen lassen zwar gut beobachten, gehen aber rasch unter Bromwasserstoffentwicklung in farblose Substitutionsprodukte über. Die Isolierung dieser farbigen Vorstufen gelingt bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Versuche zur Darstellung einheitlicher Bromierungsprodukte aus Trianisyl- und Tris-p-dimethylaminophenyl-benzol führen nicht zum Ziel. Dagegen wird bei der Nitrierung des Tris-p-dimethylaminophenyl-benzols mit Tetranitromethan ein einheitlicher Mononitrokörper gefasst. Zur Prüfung, ob die Nitrogruppe an den zentralen Benzolring getreten ist, wird versucht das 1.3.5-Tris-p-dimethylaminophenyl-4-nitrobenzol in eindeutiger Weise zu synthetisieren durch Umsatz von 2.4.6-Tris-p-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat mit Nitromethankalium. Dieser Umsatz gelingt jedoch nicht, wohl wegen der geringen Reaktionsfähigkeit des auxochromhaltigen Pyryliumions. Das NMR-Spektrum macht die angenommene Konstitution wahrscheinlich, schliesst aber den Eintritt der Nitrogruppe in einen seitenständigen Benzol nicht mit absoluter Sicherheit aus.

Da bei den auxochromhaltigen Triphenylbenzolen die ionoiden Vorstufen sich nicht in Substanz haben fassen lassen, wird nun versucht bei auxochromhaltigen Anthracenderivaten zum

Ziel zu gelangen. Beim 2.7-Dimethoxy- und 2.7-Diamino-anthracen hatten sich die tieffarbigen Bromobromide schon in Lösung beobachten lassen (N. Demirok und R. Wizinger). Da das noch unbekannte 2.7-Tetramethyldiamino-anthracen Erfolg verspricht, wird dessen Darstellung versucht. Aus einem technischen Gemisch von Anthrachinon 2.6- und 2.7-disulfonsäure wird die 2.7-disulfonsäure abgetrennt und mit Kaliumchlorat und Salzsäure in 2.7-Dichloranthrachinon übergeführt. Durch Erhitzen mit Dimethylamin im Autoklaven wird 2.7-Tetramethyldiaminoanthrachinon erhalten. Die Reduktion zur Anthracenstufe gelingt nicht, auch nicht bei Anwendung der Zinkstaubschmelze. Daraufhin wird die Synthese eines besonders additionsfähigen Anthracenderivates, nämlich des 2.7-Bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminophenyl-anthracens, in Angriff genommen. m-Nitrobenzylalkohol wird mit Nitrobenzol zu 3.3'-Dinitrodiphenylmethan kondensiert, dieses zum Diamin reduziert und über das quaternäre Diamoniumsalz in das 3.3'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan übergeführt. Daraus wird durch Kondensation mit Dimethylaminobenzaldehyd das 2.7-Bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminophenyl-9.10-dihydroanthracen erhalten. Die Oxydation mit Silberperchlorat führt zu einem tiefgrünen Produkt, welches in der Hauptsache aus dem Diperchlorat des erwarteten 2.7-Bis-dimethylamino-10-p-dimethylaminophenylanthracens besteht (max 650 nm); in Natriumacetat gepufferter Lösung lässt sich das Spektrum des Monoperchlorats beobachten (max 617 nm). Daneben hat sich noch in geringerer Menge eine im Infrarot absorbierende Substanz (max 818 nm und 850 nm) einstweilen noch unbekannter Konstitution gebildet. Da das Perchlorat des neuen Anthracenderivates so beständig ist, darf erwartet werden,

dass auch das Bromo-bromid und die anderen ionoiden Vorstufen sich werden fassen lassen. Damit ist die Grundlage für die weitere Untersuchung geschaffen.

Literaturverzeichnis

1) L. Gattermann, B. 22, 1131 (1889)

2) R. Wizinger, Diss. Bonn 1924

3) W. Dilthey, J. pr. (2) 109, 273 (1925)

4) R. Wizinger, Z. ang. 39, 564 (1926), 40, 503 (1927)
R. Wizinger, Habilitat. schr. Bonn 1927, 95.

5) P. Pfeiffer und R. Wizinger, A. 461, 144 (1928)
Zusammenfassende Darstellung: R. Wizinger, Chimia 7, 273 (1953) daselbst weitere Literaturangaben.

6) P. Pfeiffer und R. Wizinger, A. 461, 136 (1928)

7) N. Josten, Diss. Bonn 1938

8) J. Bulich, Diss. Bonn 1939

9) O. Marti, Diss. Basel 1953

10) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936, Helv. 28, 1018 (1945)

11) M. Seyhan, Diss. Basel 1949

12) K. Attakan, Diss. Basel 1952

13) G. Nair, Diss. Basel 1966

14) H. Günther, Diss. Bonn 1937

15) A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935

16) A. Renckhoff, Diss. Bonn 1937, Helv. 24, 369 E (1941)

17) R. Wizinger, Chimia 7, 273 (1953)

18) H. Lorenz, Diss. Bonn 1939, Helv. 28, 600 (1945)

19) E. Hepp, B. 6, 1439 (1883)

20) P. Fritsch, A. 279, 319 (1894)

21) Y. Al-Attar, Diss. Zürich 1946

22) Y. Al-Attar und R. Wizinger, Helv. 46, 143 (1963)

23) E. Gern,Diss. Univ. Zürich 1941

24) K. Riemer, Diss. Bonn 1938

25) E. Späth, Monatsh. chem. 40, 144

26) S. Danilow, B. 60, 2 (2390)

27) M. Tiffenau und A. Orekhoff, Bull. soc. chim. France 1923, (1832)

28) R. Anschütz und A. Hilbert, B. 57, 2 (1697)

29) P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. Chim. 461, 132 (1928)

30) R. Wizinger, Habilitat. schr. Bonn 1927, 97

31) G. Schwarzenbach, Helv. 27, 576 (1944)

32) R. Wizinger, Chimia 15, 89 (1961)

33) G. Scheibe und H. Köhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 283, 229 (1956)

34) W. Schneider, B. 54, 2298 (1921)

35) N. Demirok, Diss. Basel 1952

36) E. Fischer und H. Wille, B. 62, 2837 (1929)

37) a) R. Wizinger, S. Losinger und P. Ullrich, Helv. 39, 12 (1956)
b) S. Broccard-Losinger, Diss. Univ. Zürich (1947) (nicht im Druck erschienen)

38) R. Hotz, Inst. f. Farbenchemie, Univ. Basel, Privatmitteilung

39) K. Dimroth, B. 90, 1634 (1957)

40) K. Dimroth, B. 90, 1668 (1957)

41) J. Dötzer, Diss. Basel 1962

42) J. Hall und A.G. Perkin, J. chem. Soc. 1923, 2031

43) H. Klute, Diss. Basel 1964

44) R. Jones und R.F. Mason, J. chem. Soc. 1934, 1192, 1813-1817

45) E.H. Fierz und W. Andreau, Helv. 10, 217-219 (1927)

46) P.J. Montagner,B. 48, 1035 (1915)

47) R. Schöpf, B. 27, 2322 (1894)

48) R. Scholl, Monatsh. 39, 216 (1918)

49) Thorpe und Wildmann, J. Amer. chem. Soc. 37, 372 (1915)

Curriculum vitae

Ich, Lajos Bors wurde am 11. Dezember 1938 als Sohn des verstorbenen Mittelschullehrers Lajos Bors und seiner Ehefrau Julianna, geb. Takács zu Naszály (Ungarn) geboren. Von 1945 bis 1953 besuchte ich die Elementarschule in Mór und von 1953 bis 1956 das Gymnasium in Veszprém. Mein Gymnasium-Studium wurde durch die Revolution unterbrochen und ich flüchtete im Herbst 1956 in die Schweiz. Im Jahre 1959 absolvierte ich die Matura in Innsbruck.

Im Wintersemester 1959/60 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel zum Chemiestudium. Nachdem ich meine anorganischen und organischen Studien abgeschlossen hatte, begann ich im Wintersemester 1964/65 am Institut für Farbenchemie der Universität Basel mit der vorliegenden Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.R.Wizinger und konnte im Winter 1966 abschliessen. Als Nebenfächer wählte ich Pharmakologie, physikalische Chemie und Astronomie.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den folgenden Herren Dozenten: Becker, Brenner, Bucher, Dahn, Erlenmeyer, Fallab, Grob, Huber, Kuhn, Labhard, Reichstein, Tamm und Wizinger.